

مبادئ الصناعات الكيميائية

الدكتور
محمد مجدي واصل

دار النشر للجامعات



مبادئ

الصناعات الكيميائية

بطاقة فهرسة

فهرسة أثناء النشر إعداد الهيئة العامة لدار الكتب والوثائق القومية

إدارة الشئون الفنية

واصل، محمد مجدي

مبادئ الصناعات الكيميائية/ د. محمد مجدي واصل

ط١ - القاهرة: دار النشر للجامعات، ٢٠١٣.

٣٣٦ ص؛ ٢٤سم.

تدمك ٤ ٤٢٩ ٣١٦ ٩٧٧ ٩٧٨

١ - الصناعات الكيميائية

أ- العنوان ٦٦١

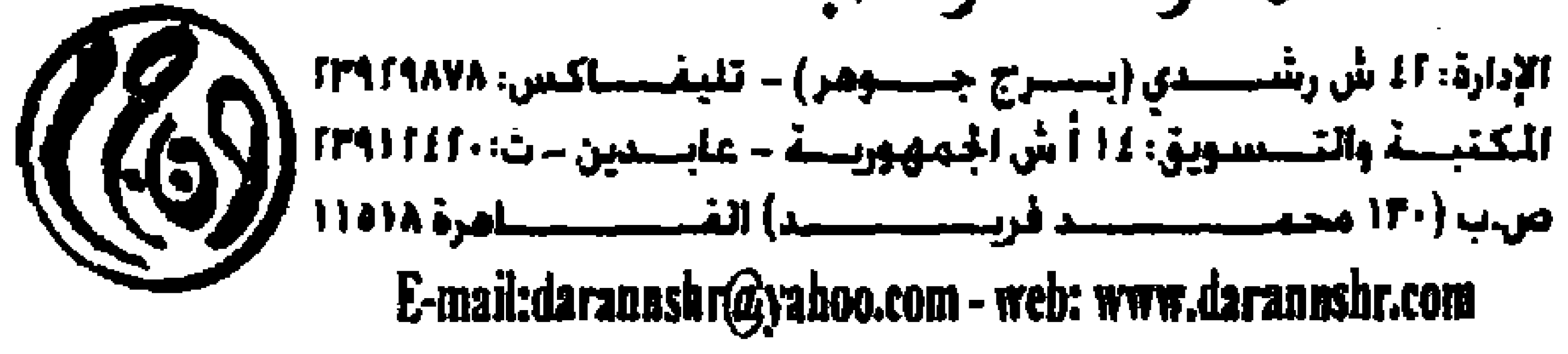
تاريخ الإصدار: ١٤٣٤هـ - ٢٠١٣م

رقم الإيداع: ٢٠١٢/١٩٥٧٦م

الترقيم الدولي: ISBN: 978 – 977 – 316 – 429 –4

الكود: ٢/٢٨١

دار النشر للجامعات



الإدارة: ٤٢ ش رشدي (برج جوهر) - تليفاكس: ٢٣٩٢٩٨٧٨

المكتبة والتسويق: ١٤ أ ش الجمهورية - عابدين - ت: ٢٣٩١٢٤٤٠

ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨

E-mail:darannshr@yahoo.com - web: www.darannshr.com

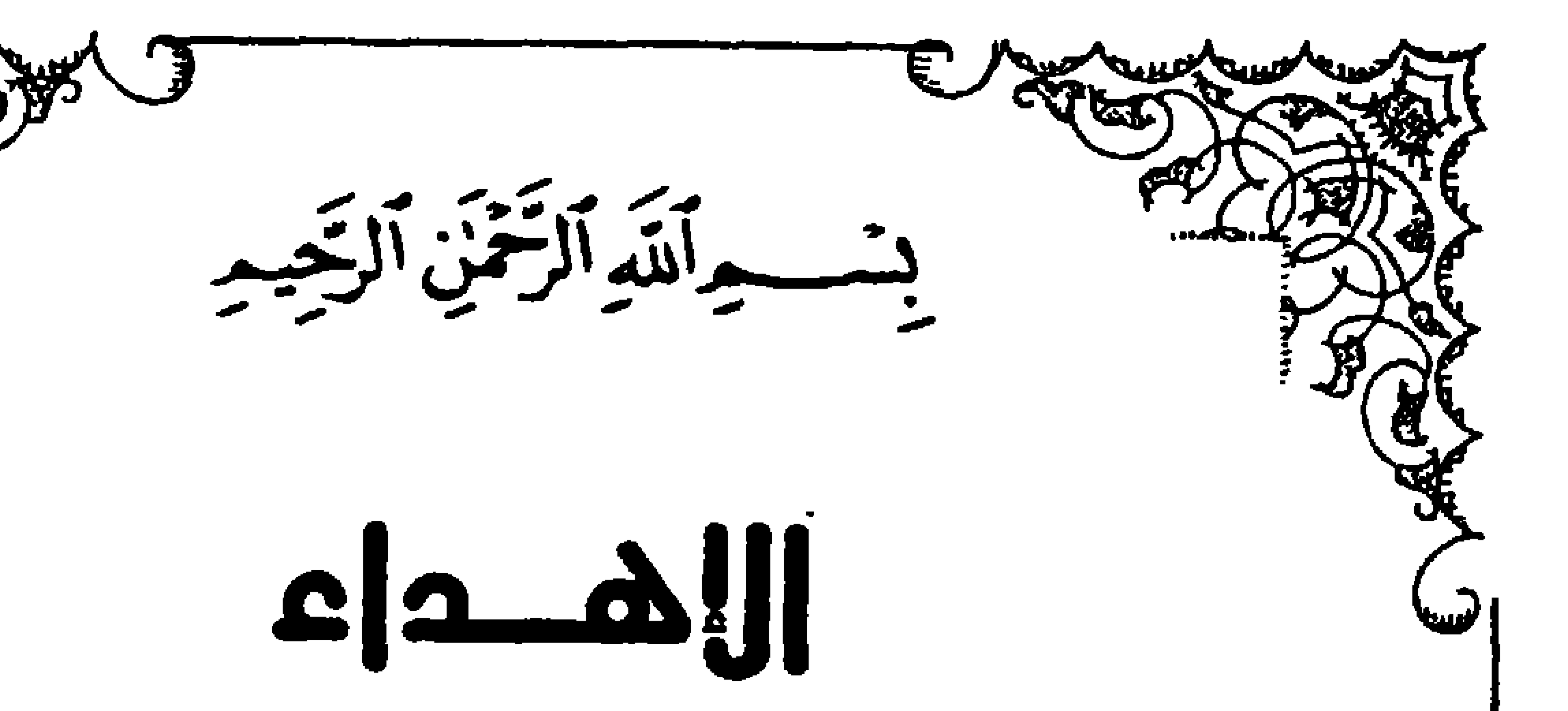
مبادئ

الصناعات الكيميائية

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

كلية العلوم - جامعة الأزهر



الإهــداء

إلى روح أبي وأمي.....

إلى زوجتي وأولادي .....

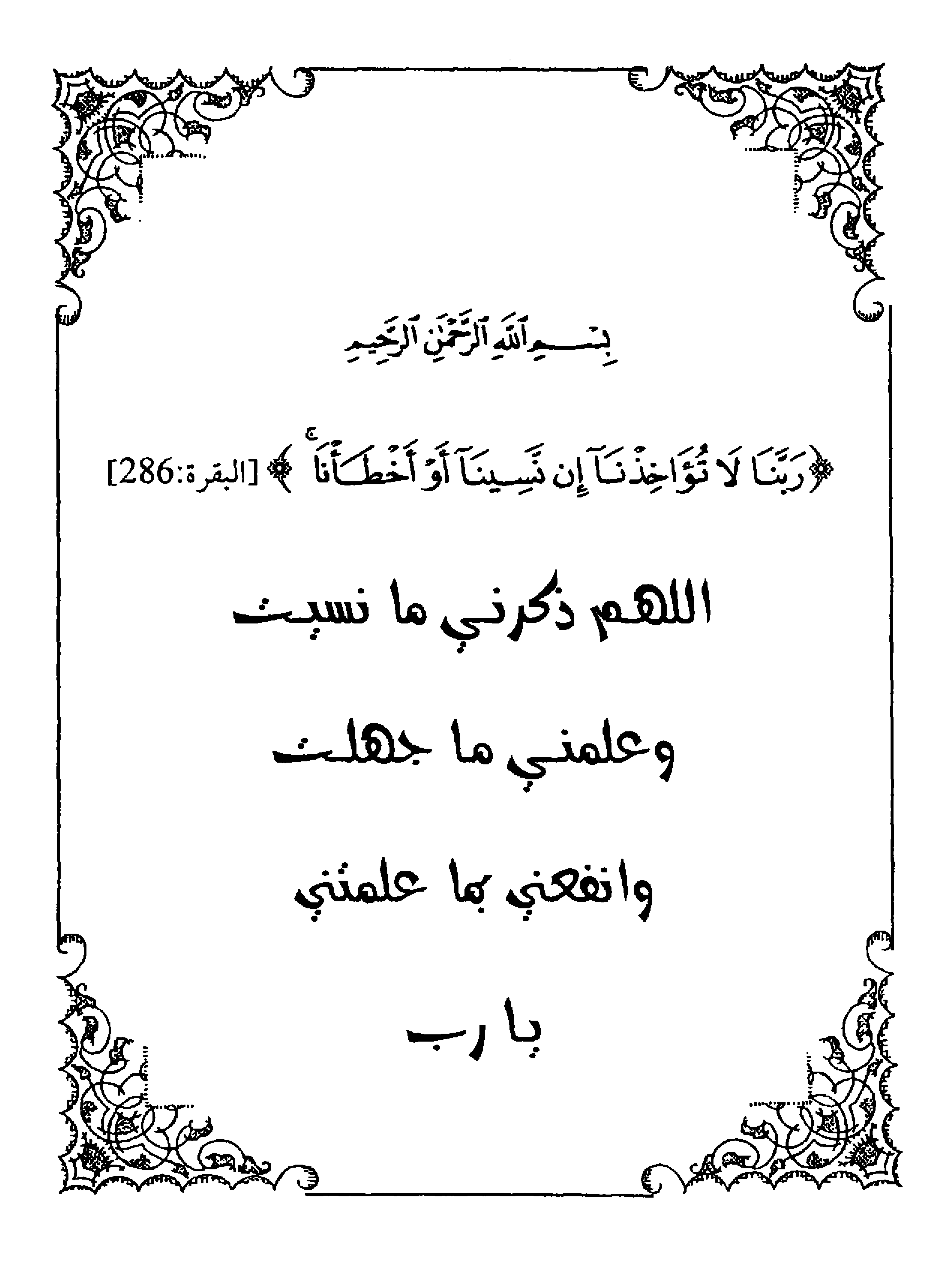
إلى أحفادي .....

(نور الدين، ومحمد، وجنى، وحنين، وروان)

إلى كل الباحثين والدارسين ....

في مصر والعالم العربي ....

أ . د . محمد مجدي واصل



بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

﴿رَبَّنَا لَا تُؤَاخِذْنَآ إِن نَّسِينَآ أَوْ أَخْطَأْنَا﴾ [البقرة:286]

اللهم ذكرني ما نسيت

وعلمني ما جهلت

وانفعني بما علمتني

يا رب

حكمة

- قال حكيم لأحد تلاميذه : ما خير ما يرزق العبد ؟
- قال : عقل يعيش به في الناس ..
- قال : فإن لم يكن ؟
- قال : فأدب يتحلى به ..
- قال : فإن لم يكن ؟
- قال : فمال يستره ..
- قال : فإن لم يكن ؟
- قال : فصاعقة تنــزل عليــه مــن السماء ، تحرقه فتريح منه الــبلاد والعباد .

* * *

المقدمة

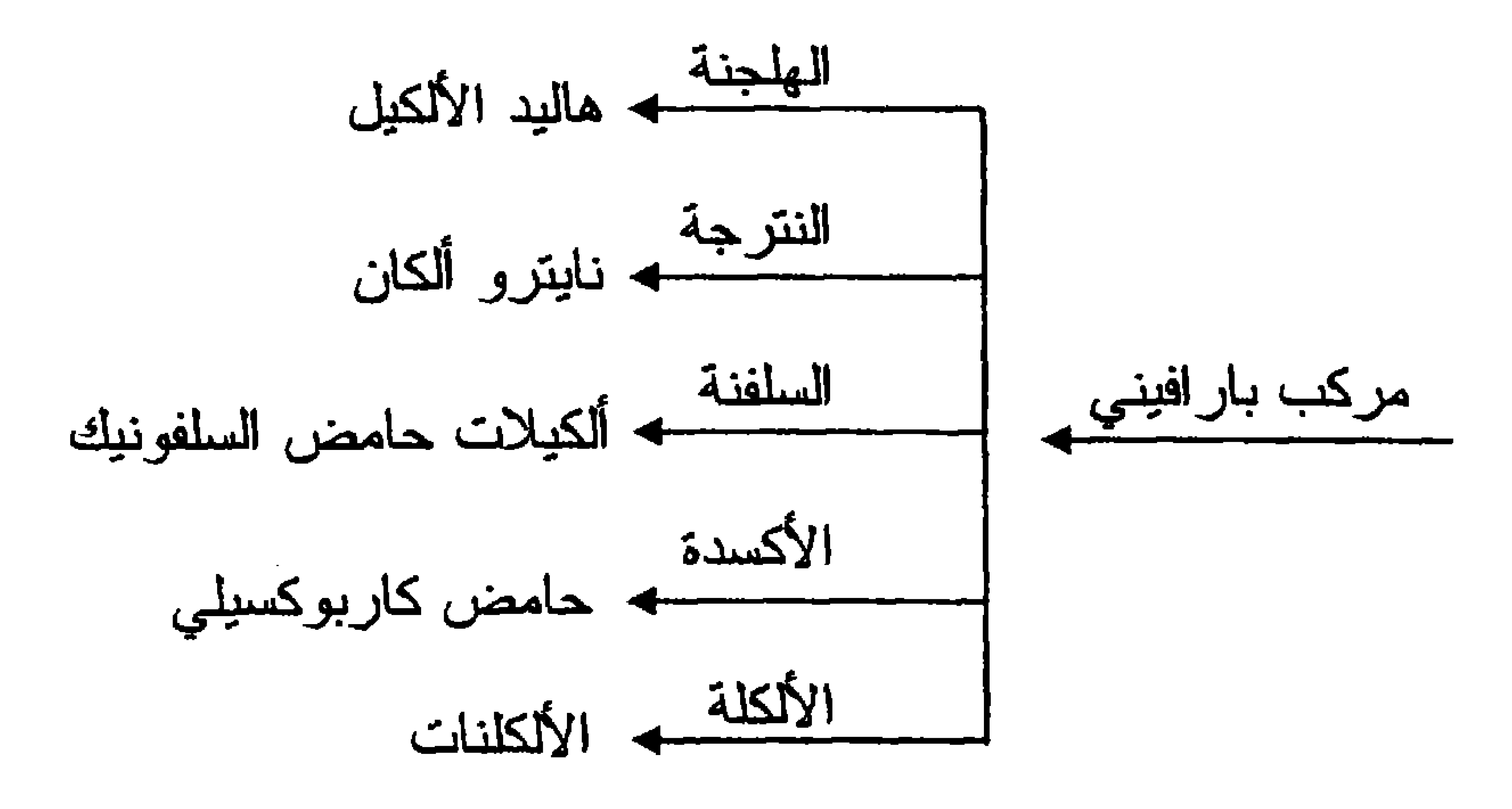
تلعب الصناعات المختلفة بصورة عامة دورًا مهمًا في دعم الاقتصاد الوطني والتقدم الحضاري للدول، وقد ظهر ذلك جليًا في العصر الحديث؛ إذ يقاس تقدم الدول بمدى تطور صناعتها المختلفة .

ومن المعروف أن الصناعات بكاملها والاقتصاد الوطني شيئان متلازمان، بحيث تعتبر الصناعات عاملا مهمًا في زيادة الدخل الوطني ، ويدعم الاقتصاد الوطني بدوره تطوير الصناعات وتقدمها .

وتمثل الصناعات الكيميائية، والتي هي جزء من الصناعات المختلفة الواسعة، قطاعًا مهمًا من قطاعات الصناعات الحديثة المتطورة ، وقد بينت الإحصائيات – خاصة في النصف الثاني من القرن العشرين – أن الصناعات الكيميائية تلعب دورًا بارزًا وحيويًّا في نمو الاقتصاد الوطني في كثير من البلدان الصناعية الكبيرة والنامية على السواء .

وإضافة إلى ذلك تتم التفاعلات الكيميائية على الأغلب في أجهزة مغلقة، بواسطة أجهزة التحكم والسيطرة الذاتية وغير الذاتية (غير الأتوماتيكية)، بما يعني السيطرة على سير التفاعلات وتهيئة الظروف الملائمة، مع إمكانية إيقاف التفاعل الكيميائي في الوقت المناسب .

وتتعد الطرق الكيميائية لتحضير مجموعة من المركبات الكيميائية من مادة واحدة؛ حيث يمكن تحضير عدة مركبات عضوية من مركب بارافيني واحد كما هو مبين فيما يلي :



وتعتمد الصناعات الكيميائية الحديثة على المحركات الذاتية أي المكننة الأتوماتيكية التي يمكن الاستعاضة بها عن كثير من الأيدي العاملة التي يمكن الاستفادة منها في مجالات أخرى .

كما أن المنتجات الطبيعية، كالمعادن والخشب والألياف الصوفية والقطنية والجلود وغيرها، أصبحت لا تفي بمتطلبات الزيادة الهائلة والمستمرة في السكان؛ لذا دعت الضرورة إلى إيجاد منتجات صناعية كيميائية بديلة لسد النقص في المنتجات الطبيعية ولتحل محلها تدريجيًّا .

وأصبح توفير المواد الغذائية في العالم مشكلة أساسية ملحة مع الزيادة الهائلة في السكان، وقد دخلت الصناعات الكيميائية هذا المجال أيضًا للمساهمة في حل هذا المشكلة العالمية بإيجاد وسائل وطرق متنوعة لزيادة الإنتاج الزراعي ورفع خصوبة الأرض .

ويتم ذلك بتحضير أنواع من الأسمدة الكيميائية والمبيدات الحيوية، خاصة الحشرية؛ للقضاء على الآفات والأمراض الزراعية، وكذلك تحضير

مواد غذائية بالطرق الكيميائية الخاصة مثل: البروتينات، والشحوم والزيوت من النفط الخام، أو المصادر الأخرى .

كما تعتبر الكلفة النهائية للمنتجات الكيميائية منخفضة نسبيًا مقارنة بالمنتجات الطبيعية والصناعية الأخرى .

ونظرًا لتعدد الخامات الأساسية وتنوعها والتي يمكن استعمالها في الصناعات الكيميائية أصبحت فرصة إنتاج مادة كيميائية معينة بطرق اقتصادية وتقنية بسيطة ممكنة ، فمثلاً يمكن اختيار النفط، أو فحم الكوك، أو الغاز الطبيعي في صناعة المنتجات التركيبية المختلفة .

وتتميز الصناعات الكيميائية عن غيرها من الصناعات الأخرى بإمكانية السيطرة على نوع المنتج ، فعند إجراء التفاعلات الكيميائية توجد مجموعة من العوامل التي تؤثر على سير خطوات التفاعل، ويمكن عن طريقها السيطرة على نوع ونوعية المنتج .

وتشمل هذه العوامل التأثيرات الفيزيائية من درجات الحرارة، والضغط والزمن.

وأحد القطاعات الأكثر انتشارًا في الصناعة الكيميائية هو تلك المواد التركيبية التي تشمل منتجات اللدائن والمطاط الصناعي والألياف الصناعية وتكون سرعة نمو المواد التركيبية الجديدة ضخمة جدًا .

وقد حاولت جاهدًا في هذا الكتاب (**مبادئ الصناعات الكيميائية**) وضع صورة مبسطة لبعض الصناعات الكيميائية التي تهم الفرد في المجتمع، وتمس

احتياجاته، وذلك من خلال اثني عشر بابًا ، وهي (أهمية الصناعات الكيميائية – العمليات الفيزيائية في الصناعات الكيميائية – صناعة السكر – صناعة الألبان – الصناعات الغذائية الحديثة – صناعة الصابون – صناعة المنظفات الصناعية – صناعة الروائح العطرية – صناعة الدهون والزيوت – صناعة الأحماض الدهنية – صناعة وقود المشتقات البترولية – الطاقة والتفاعلات الصناعية الكيميائية).

وأرجو أن أكون قد حالفني التوفيق في وضع هذا الكتاب في الصورة الملائمة لكي يكون إضافة إلى المكتبة العربية، ولكي يستفيد منه الجميع.

والله ولي التوفيق .

أ . د. محمد مجدي واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
كلية العلوم – جامعة الأزهر

الباب الأول

أهمية الصناعات الكيميائية

1- مميزات الصناعات الكيميائية :

بالرغم من أن الصناعة الكيميائية موسومة بتنوع واسع، وتصريف سهل واضح المعالم، غير أن لها بعض المميزات الخاصة بقاعدتها الموضوعية وهي الحصول على المكاسب باستمرار، وهي مماثلة لما في الصناعات الأخـرى – وتشمل المميزات الخاصة والعلاقات المتبادلة في الصناعة الكيميائية المجـالات التالية :

المنافسـة :

الصناعة الكيميائية صناعة تنافسية جدًّا ، ويمكن ملاحظة هذه الحقيقـة بدرجة كبيرة على مستوى الشركات العالمية الكبيرة التي تصنع منتجات متماثلة، وتكون هذه المنافسة على نوعين :

أولهما : تشمل المنافسة بين شركات تنتج وتبيع المنتج نفسه . وتكـون القاعدة الحجمية الكبيرة للصناعات الكيميائية العضوية أو اللاعضوية هي السلع الأساسية التي تباع بسعر يفرضه السوق .

وهناك اختلاف بين مختلف المنتجين في نوعية الإنتاج أو الخدمة التقنية المتيسرة إلى الزبائن ، والشركة التي ينقصها عنصر الخام الأساسي، أو تنقصها طريقة التقنية الضرورية لمنافسة أسعار الإنتاج لا تتمكن بسهولة أن تنافس في هذا النوع من السوق بفاعلية .

والنوع الآخر من المنافسة هو بين منتجات مختلفة ، كشراء بعض المنتجات الكيميائية لتؤدي فعالية خاصة مثل: فعل مادة مقاومة للأكسدة لقتل البكتريا، أو لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية، وكثيرًا ما توجد منتجات مختلفة تبدي فعاليات متماثلة .

وهذه المنتجات لها صفات متباينة كالدرجات المتباينة في الفعالية والأسعار ، وبالرغم من اختلاف المنتجات التي تعطي مجال الاختيار لأداء الفعالية نفسها فإن المنتجات تكون في منافسة فيما بينها ، ويكون عرض الناتج الحقيقي والسعر والخدمة والتقنية إلى المشتري في هذا النوع من السوق عناصر مهمة في إنجاح الناتج .

التقنيـــة :

إن الصناعات الكيميائية – لإمكانية إنتاجها الفائقة وضمان الربح في خط الإنتاج – تعتمد كثيرًا على التقنية والمعرفة العلمية وأسسها ، وقد تشترك هذه الصفة في هذا المجال مع مؤثرات أخرى واسعة النطاق .

وبسبب المنافسة الحادة وحركية التقنية الكيميائية وتقدمها الثابت توجد سرعة عالية في تغيير الطرق والمنتجات ، ويستلزم ذلك شرطًا أساسيًّا رصينًا ومستمرًا في إنفاق رأس مال جديد وتخصيص مجال واسع في بحث المناهج وتطويرها .

البحـث والتطويـر :

تنفق صناعة المنتجات الكيميائية مقارنة بالصناعات الأخرى مقدارًا كبيرًا من رأس مالها على البحث والتطوير، إلى جانب هذا الاستثمار في البحث والتطوير توجد أسباب ترتبط بالتغيير التقني المفاجئ والسرعة العالية في تغيير المنتجات وطرقها .

متطلبــات رأس المـــال :

تحتاج الصناعات الكيميائية إلى مبالغ طائلة من النقد للتشييد الجديـــد أو لتوسيع ودائع الإنتاج ، ويرتبط استغلال رأس المال للإنتاج بعدد من العوامل :

1- يجب أن يكون متماسكًا مع سرعة نمو الصناعة الكيميائية .

2- وأن يعكس السرعة العالية في تغيير الطـــرق والمنتجـــات الكيميائيـــة . ويخص الغير طبيعة الخطط الكيميائية – التجهيزات الكيميائيـــة – وهـــي اعتياديًا تكون متخصصة ومعقدة، وتستلزم أدوات متطـــورة جـــدًا مـــع استخدام مواد خاصة في التركيب ، إضافة إلـــى ذلـــك تحتـــاج الخطـــط الكيميائية إلى مقدار كبير من الخدمات الأساسية، مثل: القوة الكهربائيـــة، والبخار، والتبريد، ونظام توزيع الماء، وتصريف الفضلات .

3- ويشجع المقياس الاقتصادي الشركات الكيميائية فـــي توظيـــف ودائعهـــا الإنتاجية أكثر وأكثر ، كما أن كلفة الخطة الإنتاجية لكثير من الطـــرق لا تسير بشكل مستقيم مع حجم الإنتاج وطاقته .

ويُعتمد بعض التكاليف، مثل: كلفة الآلات على الحجم، وتزداد تكـــاليف بعضها كأسعار المفاعلات وأعمدة التقطير تقريبًا مع زيادة ســـعتها إلـــى الأس المربع – المكعب ، ويسمى الأخير بقانون التربيع المكعب .

وينسب على الحقيقة بأن الكلفة ترتبط مع المساحة السطحية للجهاز في حين ترتبط سعة الإنتاج مع حجم الجهاز، والنتيجة الإجمالية هي أن مـــضاعفة سعة الخطة لا تضاعف كلفتها . طالما هناك سبب للاعتقاد بأنه يجب أن تكـــون المبيعات كافية لتدع العملية عند أقرب سعة وتصبح حافزًا اقتصاديًا لبنائها على أوسع قاعدة ممكنة .

وتظهر المشكلات عندما يحاول كل واحد من المنافسين في تخفيض تكاليف إنتاجه بوضع خطط كبيرة جدًا ، ومثل هذه الحالة تكون ناجمة عن سعة الإنتاج الإجمالي للإنتاج المستغل والمتجاوزة جدًا لحاجة السوق الإجمالية ، وتعاني الصناعة الكيميائية مصاعب جمة في سعة الإنتاج الزائدة والعلاج الوحيد لها هو الوقت .

الأيدي العاملة :

تظهر الإحصائيات أن الصناعات الكيميائية لا تستخدم عددًا كبيرًا من العمال ، وعلى سبيل المثال استخدمت سنة 1974 جميع المصانع الإنتاجية في الولايات المتحدة 20 مليون نسمة (شخص)، واستخدمت الصناعات الكيميائية والمنتجات المشتركة حوالي مليون شخص أي 5 % من إجمالي المستخدمين الصناعيين .

التكامل :

إن نمو الشركة صفة ملازمة لازدهارها وقوتها ، ويكون النمو نحو التكامل في الصناعات الكيميائية أكثر أهمية من التنويع ، فقد يكون هذا التكامل عموديًا أو أفقيًا ، ويحتمل أن يسير التكامل الأفقي نحو الأمام أو الخلف .

ويمكن أن يصبح التكامل المتقدم مثلاً قاعدة منتجة لمقدار من مادة جكلايكول الأثيلين التي تدخل سوق المستهلكين بصفة مادة مضادة للتجمد . كما أن الحافز الرئيسي للتكامل هو الأرباح العالية المرتبطة بصورة عامة بالمنتجات الاستهلاكية .

2- المفاهيم الأساسية في الصناعات الكيميائية :

كثيرًا ما يوجد اختلاف بارز بين المقياس المعملي التقليدي للكيمياء وتطبيق الكيمياء في الصناعة، وحتى في الحالات التي تبدو فيها المعادلات الوصفية للتفاعلات متشابهة، وتكون العمليات الفعلية وظروف التفاعل في الغالب متباينة تمامًا ؛ فعند تكوين الكحول الأثيلي من إضافة الماء إلى الأثيلين كما يلي :

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3 - CH_2 - OH$$

يمكن حدوث هذا التفاعل بشكل أنسب عند إمرار الأثيلين خلال حامض الكبريتيك المركز (98 %) ، ثم تخفيف وتبريد مزيج التفاعل لتحلل كبريتات الأستر الناتج .

في الطريقة الصناعية بمزج تيار الأثيلين مع بخار الماء عند 325 °م وضغط 1000 باوند، ويمرر المزيج على عامل مساعد صلب من التراب الدياتومني المشبع بحامض الفوسفوريك . تجري العملية بصورة متواصلة ويفصل الأثيلين غير المتفاعل من ناتج التفاعل ويعاد إلى مجرى التغذية .

وترتكز الصناعات الكيميائية بصورة عامة على النظريات والمفاهيم الأساسية من علوم الكيمياء ، مدعمة بالعمليات التقنية المتخصصة ومتضمنة الفائدة الاقتصادية .

وإن علم الصناعات الكيميائية هو الذي ينسق بين هذه العوامل جميعًا والتي تشمل مجالين رئيسيين هما :

(1) عمليات التحول الكيميائي :

وهي تتضمن مجموعة التفاعلات الكيميائية البسيطة أو المعقدة بدءًا بالمواد الأولية التي تشترك في التفاعلات الكيميائية للمنتج النهائي، كتحـول عنـصر الكبريت إلى حامض الكبريتيك بعمليتي الأكسدة والتميؤ ، أو تحـول سداسـي المثيلين ثنائي الأمين وحامض الأديبيك إلى مادة النايلون بعمليات كيميائية أكثر تعقيدًا .

(2) عمليات التشغيل الفيزيائية :

تتضمن مجال العمليات الفيزيائية والقياسات التقنية التابعة لإنجاز التفاعلات الكيميائية . وقد ذكرنا أن ما تحتاجها التجارب الكيميائية على المستوى المعملي من الأجهزة لتوفير الظروف الفيزيائية المتابعة من: السحق، والفصل، والتبادل الحراري، وغيرها، يتطابق من حيث المبدأ مع متطلبات التطبيق الصناعي لنفس التجربة .

غير أنه يجب البحث لإيجاد الظروف الفيزيائية والتقنية الملائمة لإنجازها، والتي تتمشى مع اقتصاديات ونوعية الإنتاج ، وتتطلب العمليات الإنتاجية فـي هذه الحالة دراسة مفصلة عن: المواد الخـام المناسـبة، ونوعيـة المعـدات ، والأجهزة القياسية الملائمة .

إن تهيئة الظروف الفيزيائية والنظم والقياسات التقنية في العمليات الكيميائية تصبح كاملة عندما يكون هناك تناسق بين الخطوات التقنية وما يرافقهـا مـن التفاعلات الكيميائية .

وبما أن الكلفة الإجمالية تتضمن تكـاليف رأس المـال والتكـاليف غيـر المباشرة، وكذلك تكاليف الخدمات والصيانة والعمال ومواد الخام ، إذن لا يمكن أن تطابق العملية المثلى من الوجهة الاقتصادية طريقة تعطي نسبة عالية مـن الإنتاج .

التحـــول والكفـــاءة والحصيلـــة :

لا تشير التفاعلات الكيميائية ضمن الفترة الزمنية المخصصة لها إلى الكمال، وكثيرًا ما تضاف إلى مادة مفاعلة أكثر من الحد القياسي لها لأجل تحسين معدل سرعة التفاعل الكيميائي، أو لتوجيه الاتزان الكيميائي نحو اتجاه مناسب، أو لتحجيم تكون ناتج ثانوي .

ولهذه الأسباب تظهر في مزيج التفاعل أو في مجرى الإنتاج مواد غير متفاعلة . ويمكن طرح هذه المواد غير المتفاعلة كفضلات ، أو في الغالب –وهي الحالة السائدة – تفصل من الإنتاج وتعاد إلى سير العملية . وتقاس كفاءة التشغيل ومن ثم اقتصاديات الإنتاج بدلالة العوامل التالية :

أولاً : التحول الكيميائي :

وهو تعبير للنسبة، وهو يربط مقدار المادة المتفاعلة التي تتحول كيميائيًّا إلى مادة أو مواد أخرى مع مقدار المادة الأولية التي تتغذى بها العملية ، وهو يمثل كمية المادة الناتجة عن تفاعل كيميائي عند حالة الاتزان، ويحتسب بدلالة إجمالي كمية المادة المتفاعلة عند بداية التفاعل أي :

$$\text{النسبة المئوية للتحول الكيميائي} = \frac{\text{مولات الناتج الرئيسي}}{\text{المولات الكلية للمادة المتفاعلة المكافئة للناتج الرئيسي}} \times 100$$

ثانيًا : الحصيلـــة :

وهي تمثل إجمالي كمية المادة الناتجة من إنجاز تفاعل كيميائي تقنيًّا . وتحتسب بدلالة كمية المادة التي اشتركت فعلاً في التفاعل

الكيميائي أي :

$$\text{نسبة الحصيلة} = \frac{\text{مولات الناتج الرئيسي}}{\text{مولات المادة المتفاعلة المكافئة للناتج الرئيسي}} \times 100$$

فعند تحضير الأمونيـا بتفاعـل غـازي الهيـدروجين والنتـروجين عند 500 ْم وضغط 120 جو . تبلغ نسبة التحول عند حالة الاتـزان حـوالي 14% ، ويعني ذلك أن حوالي 86 % من المادة الرئيسية المتفاعلـة، وهـي الهيدروجين غير المتفاعل، مما يجعل التطبيق الصناعي للتفاعل غير مربح.

وقد أمكن التغلب على ذلك تقنيًّا بعملية التدوير لتكرار التفاعل الكيميائي لعدة مرات للحصول على نسبة عالية من الحصيلة بحيث تبلغ حـوالي 98 % ؛ ولذلك من الأهداف الرئيسية للتطبيق الصناعي أن تكون نسبة التحول الكيميائي مقاربة إلى نسبة الحصيلة .

غير أن هذا التقارب يصبح متعذرًا في كثير من الحالات لعدة اعتبارات تقنية : أهمها ضرورة استعمال معدات تقنية معقدة تناسب تغييـرات ظـروف التفاعل الكيميائي ، وعلى سبيل المثال يمكن زيادة نسبة التحول الكيميائي لتفاعل الأمونيا بزيادة الضغط .

ومثال على ذلك إذا أضيف 6.000 مـول مـن الأثيلـين، و 10.000 مول من الماء في وسط حامضي كعامل مساعد لإضافة الماء إلى الأثيلين حيث يحتوي ما يخرج من المفاعل على 0.244 مـول إيثـانول، و 9.750 مـول ، و5.748 مول أثيلين، وعلى ذلك فالتفاعل يكون كما يلي :

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$$

(أ) نسبة الأثيلين المتحول :

$$\% \ 4.20 = 100 \times \frac{5.748 - 6.000}{6.000}$$

(ب) نسبة كفاءة العملية :

$$\% \ 97 = 100 \times \frac{0.244}{5.748 - 6.000}$$

(ج) نسبة حصيلة الإيثانول اعتمادًا على الأثيلين المتحول :

$$\% \ 97 = 100 \times \frac{0.244}{5.748 - 6.000}$$

(د) نسبة حصيلة الإيثانول اعتمادًا على الأثيلين الخام :

$$\% \ 4.07 = 100 \times \frac{0.244}{6.000}$$

مقارنة بين الكيمياء النظرية والكيمياء الصناعية :

يوجد عدد من الطرق الاقتصادية المهمة التي تستند إلى نفس التفاعلات المألوفة في الكتب الدراسية مثل ما يلي :

1- اختزال نتروبنزين الأثيلين :

$$C_6H_5-NO_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{Cu catalyst}]{350} C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$$

2- تحضير الأسبرين :

$$o\text{-}HO-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + (CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O \longrightarrow o\text{-}(CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O)-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

3- تحضير عنصر المغنيسيوم :

$$MgCl_2 \xrightarrow{\text{العامل المساعد}} Mg + Cl_2$$

4- إنتاج هيدروكسيد الكالسيوم (الجير المطفأ) من حجر الكلس :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$H_2O + CaO \longrightarrow Ca(OH)_2$$

وتبدو التفاعلات الكيميائية في كثير من الطرق الصناعية الأخرى غريبة، وليست لها علاقة واضحة حقيقية مع الكيمياء التقليدية المذكورة في معظم الكتب الدراسية الجامعية ، ولنأخذ أكسدة الألكينات التالية كمثال :

$$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[Ag]{250} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}$$

$$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[PdCl_2,\ CuCl_2]{150^\circ} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$CH_2=CH_2 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \frac{1}{2}O_2$$

$$\xrightarrow[PdCl_2,\ CuCl_2]{150^\circ} CH_2=CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

$$CH_2=CH-CH_3 + O_2 \xrightarrow[Bi\text{-}Mo]{250^\circ} CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O$$

$$CH_2=CH-CH_3 + \frac{3}{2}O_2 + NH_3 \xrightarrow[Bi\text{-}Mo]{450^\circ} CH_2=CH-C\equiv N + 3H_2O$$

ويجب ملاحظة الظروف المتعلقة بهذه التفاعلات الصناعية المهمة ، **والنقطة الأولى** تشمل استعمال غاز الأوكسجين، أو الهواء كعامل مؤكسد ، **أما النقطة الثانية** فتشمل استعمال العامل المساعد المختار المتجانس أو غير المتجانس، واستعمال درجات الحرارة والضغط العاليتين واللتين لا تتوافران في المعمل .

تقييـــم التفاعـــلات الكيميائيـــة :

يحاول الكيميـائي الـصناعي فــي دراســته لمـشروع صــناعي أن يطور خطــة تــصور التفــاعلات الكيميائيــة المختلفــة للنــاتج المطلــوب . كما أن تقدير واقعية الاقتصاد والتقنية عمل مستمر خلال سير أي بحث صناعي أو تطوير أي مشروع إنتاجي معين .

ويصاغ هذا التقييم غالبًا في سلسلة من المظاهر المتوقعة في الخطوات المتعددة للمشروع ، فالتقييم المناقش في هذا المجال له مفهوم مرحلي، ولا يكون صيغة نهج تقديري ، والأصح هو نظام لدراسة فكرة معينة قبل البــدء ببحــث المصادر أو العمل المختبري .

وتتضمن خطة التقييم متطلبات متباينة مفيدة من القضايا المعروفة وغير المعروفة والمتكهنة وخارج الإمكانية ، ويمكن تحديد الطرق المختــارة علــى أساس من :

أ – التحليل الاقتصادي التقريبي .

ب– متطلبات التقييم التقني المستندة إلى المعلومات المتوفرة عــن التفاعــل أو تفاعلات مماثلة .

إن هــذه التخمينــات لا تعنــي تقييــد الإبــداع ، بــل هــي لحمايــة المساعي المعروفة التي تكون على طريق غيــر اقتــصادي . وعلــى ســبيل المثال نتصور تطوير لصنع الأثيل الأمــين ، ولتوضــيح ذلــك يمكــن فــي الخطوة الأولى أن تحدد جميع التفاعلات الممكنة التــي يعتقــد بأنهــا تعطــي الناتج المطلوب من الأمينات :

$$1- CH_3 CH_2 Cl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3 CH_2 NH_2 + NH_4 Cl$$

$$2- CH_3 - C \equiv N + 2H_2 \longrightarrow CH_3 CH_2 NH_2$$

$$3- CH_3 CH_2 NO_2 + 3H_2 \longrightarrow CH_3 CH_2 NH_2 + 2H_2O$$

$$4- CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H + NH_2 OH + 2H_2 \rightarrow CH_3 H_2 NH_2 + 2H_2O$$

$$5- CH_3 - \overset{\overset{O}{|}}{C} - H + NH_3 \ H_2 + 2H \rightarrow CH_3 CH_2 NH_2 + H_2O$$

$$6- CH_3 CH_2 OH + NH_3 \rightarrow CH_3 CH_2 NH_2 + H_2O$$

$$7- CH_2 = CH_2 + NH_3 \rightarrow CH_3 CH_2 NH_2$$

$$8- CH_3 - CH_3 + \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} H_2 \rightarrow CH_3 CH_2 NH_2$$

التقييم الاقتصادي :

يمكن تقدير الجهد الاقتصادي للتفاعلات الكيميائية بعد تخمين الفرق بين قيمة السوق للمنتجات والمستهلكات ، ولأجل ذلك يمكن مراجعة النشرات المتخصصة عن التسويق الكيميائي Chemical Marleting Reporter التي تصدر في البلدان الصناعية المختلفة .

التقييم التقني :

يمكن أن تبدأ الصفة الأساسية لنجاح تقني لمشروع مقترح من القول إن الشيء الراسخ يتضاعف دائمًا وبسرعة . والاتجاه الوحيد الذي يمكن أحيانًا استخدامه في تقييم التفاعل المقترح

هــو التغييــر فــي طاقــة جــبس الحــرة ΔG_f^0 لتفاعــل ثابــت الحرارة : $\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$

إن التغيير في طاقة جبس للتفاعل ΔG_R هو مقياس لـسير قـوة دفـع التفاعل أو العملية، وبوجه عام يسير التفاعل تلقائيًا عنـدما يكـون مـصحوبًا بانخفاض في الطاقة الحرة للنظام، وهي الطاقــة الزائــدة الملازمــة لتكــوين مركب في حالتها المستقرة القياسية من العناصر أيضًا. وإذا اعتبر ΔG_f^0 (طاقة التكوين) لكل مادة متفاعلة ومادة ناتجة صالحة إذن :

$$\Delta G_{reaction} = \sum \Delta G^0_{f\,products} - \sum \Delta G^0_{f\,reactants}$$

وكمثال لهذا النموذج من الحسابات، وكمقارنة التغيير في طاقة جبس مع التغيير في الطاقة العشوائية وطاقة المحتوى الحراري، يمكــن دراســة تفكــك كلوريد الأثيل عند درجتين حراريتين :

$$CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH_2 = CH_2 + HCl$$

(a) At 298 K

	CH_3CH_2Cl	$CH_2 = CH_2$	HCl
ΔH_f^0	- 26·70	12·50	- 22·06
ΔG_f^0	- 14·34	16·28	- 22·7
S	65·93	52·45	44·64

(b) At 1000 K

ΔH_f^0	- 30·43	9·21	- 22·56
ΔG_f^0	- 18·60	28·85	- 24·08
S^o	93·80	72·07	53·25

ويمكن حساب التغيرات في الإنثالبي والإنتروبي وطاقة جبس عند كل درجة حرارية :

$$\Delta H_{reaction} = \Delta H^{o}_{fCH_2=CH_2} + \Delta H^{o}_{HCl} - \Delta H^{o}_{fCH_3.CH_2Cl}$$

$$\Delta H_{reaction} = \Delta G^{o}_{fCH_2=CH_2} + \Delta G^{o}_{HCl} - \Delta G^{o}_{fCH_3.CH_2Cl}$$

$$\Delta H_{reaction} = S^{o}_{CH_2=CH_2} + S^{o}_{HCl} - S^{o}_{CH_3.CH_2Cl}$$

At 298 k°

$\Delta H_{reaction}$ = + 17.14 K.Cal / mole

$\Delta H_{reaction}$ = + 7.86 K.Cal / mole

$\Delta H_{reaction}$ = + 13.15 K.Cal / mole

At 1000 k°

$\Delta H_{reaction}$ = + 17.8 K.Cal / mole

$\Delta H_{reaction}$ = + 14.43 K.Cal / mole

$\Delta H_{reaction}$ = + 31.52 K.Cal / mole

وقد أثبتت الحقائق المختبرية أن كلوريد الأثيل في درجات الحرارة المنخفضة ثابت، ويتفكك في درجات الحرارة العالية تلقائيًّا ، وأن صلاحية استعمال الطاقة الحرة الزائدة كمقياس لقوة دفع التفاعل تتغير من قيمة موجبة إلى قيمة سالبة بزيادة درجة الحرارة من 298° م إلى 1000° م .

ويلاحظ أن التغيير في قيمتي $\Delta H_{reaction}$ ، و $\Delta S_{reaction}$ فوق هذا المدى من الدرجة الحرارية طفيف جدًّا ؛ لذلك لا يمكن اعتبارهما مقياسًا لتقييم التفاعل ، ويلاحظ أيضًا أن الانخفاض الكبير في قيمة الطاقة الحرة الزائدة عند

درجات الحرارة العالية ناتج من ازدياد أهميته في العلاقة $T\Delta S$. وفي حالة عدم توفر معلومات أخرى يمكن الاستفادة من الجدول التالي :

التغيير في الطاقة الحرارية	المعنى
$-\Delta G$	يمكن الاستفادة من التفاعل .
$\Delta G +$ عدد صغير	يمكن دراسة التفاعل في جوانب أخرى .
$\Delta G +$ عدد كبير	يمكن إنجاز التفاعل تحت ظروف غير اعتيادية فقط .

وباستخدام قيم الكيمياء الحرارية في الجدول التالي يمكن حساب التغيير في طاقات عديدة من التفاعلات الخاصة في طريقة تحضير الأثيل الأمين :

$$CH_3 - CH_3 + \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} H_2 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2$$

$$\Delta G_{reaction} = \Sigma \Delta G_{products} - \Sigma \Delta G_{reactants}$$

$$\Delta G_{298^\circ} = + 16{\cdot}78 \text{ kcal / mole}$$

$$\Delta G_{1000^\circ} = + 34{\cdot}83 \text{ kcal / mole}$$

يلاحظ من هذا التقييم أن احتمال استعمال هذا التفاعل ضئيل، وأن العمل المعملي لن يكون كافيًا .

$$CH_3CH_2OH + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2NH_2 + H_2O$$

$$\Delta G_{298^\circ} = - 1{\cdot}65 \text{ kcal / mole}$$

$$\Delta G_{1000^\circ} = + 1{\cdot}91 \text{ kcal / mole}$$

وتبين هنا أن حدوث التفاعل مؤكد، وأنه يضمن دراسات أبعد .

$$CH_2 = CH_2 + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2 - NH_2$$

ΔG_{290° = – 3·51 kcal / mole

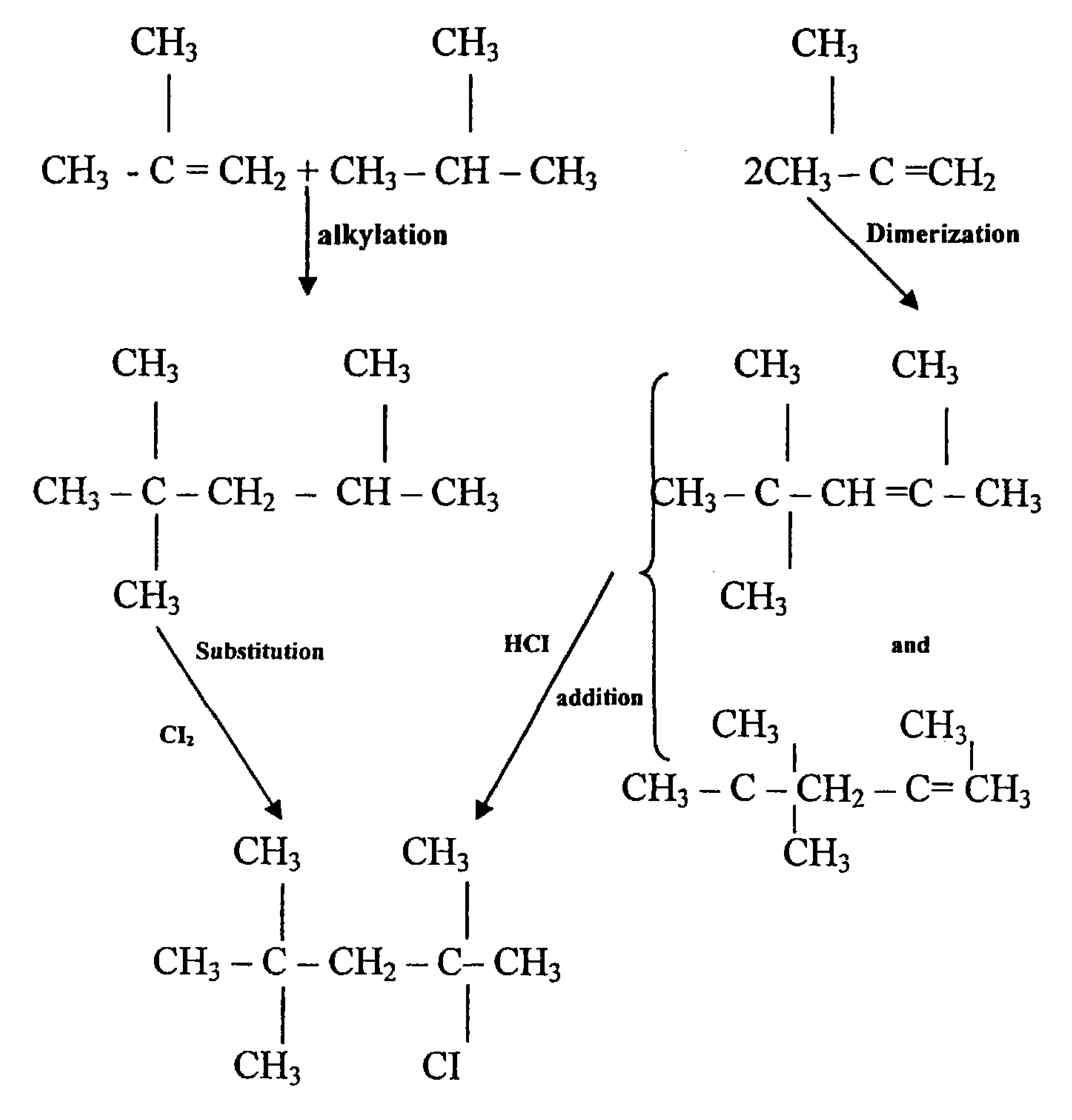
ΔG_{1000° = + 17·86 kcal / mole

قيم الطاقة الحرة الزائدة لبعض المواد

Substance	298 °	1000 °
$CH_2 = CH_2$	16.28	28.25
$CH_3 - CH_3$	- 7.87	26.13
$CH_3CH_2 - NH_2$	8.91	60.96
CH_3CH_2OH	- 40.22	1.98
NH_3	- 3.86	14.85
H_2O	- 54.64	- 46.04
H_2	0	0
N_2	0	0

ويعتبر هذا التفاعل إلى حد بعيد جدير بالدراسة ، وكذلك متطلبات التغير في الطاقة الحرة الزائدة مع درجات الحرارة، والنقص في مولات الغاز كعائدات التفاعل، ومعامل اتزان المعادلة للتفاعلات الجانبية المتوقعة جميعًا تظهر أن معظم ظروف التفاعل المتوقعة يمكن أن تشمل درجات الحرارة المنخفضة والضغوط العالية ومقدار زائد من الأمونيا .

ويمكن أن تكون إحصائيات الكيمياء الحرارية في دراسة تقييم التفاعل الكيميائي عملية مفيدة وموجهة ، ومن المثالين التاليين يمكن توضيح إمكانية معرفة التفاعل الكيميائي من التزامه لاتجاه مسعى التطور . وهو تطوير طريقة لتحضير 2 كلورو 2 ، 4 ، 4 ثالث مثيل البنتان :



ويمكن تقسيم خطة التحضير أو التركيب إلى قسمين :

أ- تركيب مركب كربوني من المواد الخام رخيصة الثمن .

ب- إدخال عنصر الكلور إلى المركب الوسطي .

ويعتبر كل من: آيزو بيوتيلين، وآيزو بيوتان أساسًا مثاليًا لهذه العملية، وذلك خلال تفاعل الألكلة أو البلمرة الازدواجية لمركب الألكلين، وبعد هذه

الخطوة يمكن إدخال عنصر الكلور بعملية الهلجنة المباشرة مع الكلور . وفي حالة استعمال الألكين فيمكن إدخال الكلور بواسطة كلوريد الهيدروجين .

وعند مقارنة هاتين الطريقتين يمكن توقع الصفة المميزة لتفاعلات الخطوة الثانية في الطريقة الأولى وهي تشمل تعويض الجذر الحر وهو غير مرغوب فيه . وهناك حقيقة أن تعويض ذرة الهيدروجين الثلاثي يحدث بسهولة أكثر من الهيدروجين الأحادي أو الثنائي .

ويكون التعويض في الموقع (2) المرغوب فيه مجال منافسة بين 17 ذرة أخرى من الهيدروجين ، ثم يمكن التوقع بأنه إذا أخذت إمكانية التعويض الأحادي بعين الاعتبار فقط ، فيمكن الحصول على مزيج من المنتجات الكلورية مع النقص في المنتج المرغوب به وصعوبة الفصل .

وينتج في الخطوة الثانية من مرحلة البلمرة الازدواجية مزيج من الألكينات ، ويتفاعل كلا المركبين الوسطيين في الطريقة الثانية مع كلوريد الهيدروجين وينتج مركب 2 – أيزوكلورو 2 ، 4 ، 4 تراي مثيل البنتان كمنتوج ثانوي .

من وجهة نظر الكيميائي تُفضل الطريقة الثانية، لأن في الطريقة الأولى ينتج كلوريد الهيدروجين كناتج ثانوي غير مرغوب به .

أنواع الصناعات الكيميائية :

إن تصنيف الصناعات الكيميائية ليس بعملية سهلة، وليست هناك قاعدة ثابتة يمكن اتباعها ، بل لكل دولة صناعية طريقتها الخاصة التي تعتمد على كيفية توزيع هذه الصناعات بين منشآتها المختلفة ، وعلى سبيل المثال تصنف الصناعات الكيميائية في مجموعة الدول الاشتراكية على المجاميع التالية :

1- الصناعات الكيميائية اللاعضوية :

كصناعة الأحماض اللاعضوية (حامض الكبريتيك، وحامض النتريك، وحامض الهيدروكلوريك وحامض الفوسفوريك) وغيرها ، وكذلك تشمل صناعة بعض الغازات: كالكلور، والأمونيا، وصناعة الصودا الكاوية، والأسمدة المعدنية وغيرها .

2- الصناعات البتروكيميائية :

وهذا يعني صناعات المنتجات النفطية ومنتجات القطران كالمحروقات والزيوت ودهون التشحيم وغيرها .

3- صناعة المركبات العضوية :

من الأستيلينات والأوليفينات والألكينات والأرومات والغازات التركيبية ومشتقاتها والكحولات والأسترات والمذيبات العضوية والأصباغ وغيرها .

4- صناعة المنتجات الكيميائية :

الخاصة كالأفلام التصويرية وأوراق التصوير والمنتجات الحياتية الفعالة من الأنزيمات وغيرها .

5- صناعة المنتجات البلاستيكية :

مثل بولى كلوريد الفينيل Polyvinyl Chloride وبولى أوليفين Polyolifin واللدائن الفينولية Phenoplaste واللدائن الأمونية Aminoplaste وغيرها .

6- صناعة المنتجات الكيميائية التقنية :

الخاصة بالمنظفات Detergent والأصماغ والفطريات وغيرها .

7- صناعة الألياف الكيميائية :

كألياف بولي أميد Polyamide وألياف بولى أستر Polyester والحرير الصناعي والنايلون وغيرها .

8- صناعة المطاط والأسبست .

9- صناعة المنتجات الصيدلية والعقاقير الطبية .

* * *

"الأسئـلة"

1- تكلم بالتفصيل عن مميزات الصناعات الكيميائية من حيث :

(أ) المنافسة. (ب) التقنية.

(ج)البحث والتطوير. (د) متطلبات رأس المال.

(هـ) الأيدي العاملة. (و) التكامل.

2- اكتب مذكرات وافية عن كل مما يأتي :

أ- عمليات التحول الكيميائي .

ب- عمليات التشغيل الفيزيائية .

ج- التحول الكيميائي .

د- الحصيلة مع ذكر مثال على ذلك .

3- وضح بالشرح المقارنة بين الكيمياء النظرية، والكيمياء الصناعية مع ذكر الأمثلة بالمعادلات .

4- بين كيف تقيم التفاعلات الكيميائية من الناحية الاقتصادية والتقنية .

5- " يمكن تقسيم خطة التحضير أو التركيب إلى قسمين " اشرح هذه العبارة شرحًا وافيًا .

6- اذكر الأنواع المختلفة من الصناعات الكيميائية .

* * *

الباب الثاني

العمليات الفيزيائية في الصناعات الكيميائية

العمليات الفيزيائية في الصناعات الكيميائية :

وتتضمن الصناعات الكيميائية بصورة عامة مجموعة من العمليات الفيزيائية التالية :

1- عمليات النقل والتقطيع والتكسير والسحق .
2- عمليات الإذابة والانصهار والتبخير والتسامي وغيرها .
3- عمليات تجميع أجزاء الخامات والمنتجات من خلال اللف والتعجين والخلط وغيرها .
4- عمليات زيادة حركة دقائق المواد فيما بينها باستعمال الطاقة الحرارية، أو الميكانيكية وغيرها من أنواع الطاقة الأخرى .
5- تنشيط المواد المتفاعلة باستعمال العوامل المساعدة .
6- عمليات التبادل الحراري من خلال امتصاص الطاقة لغرض التسخين والتبريد والتكثيف .
7- عمليات فصل المواد عن طريق التركيد والترسيب والترشيح والغربلة .
8- عمليات التكثيف والتبلور والتصلب .
9- عمليات اختيار الشكل الفيزيائي للمنتج النهائي بتحويله إلى البلورات، أو المسحوق، أو القطع بأحجام مختلفة .

وسوف نتطرق إلى بعض من هذه العمليات بالتفصيل .

العمليات الفيزيائية الميكانيكية :

وتشمل مجموعة من العمليات الفيزيائية الميكانيكية الضرورية لتهيئة المواد الخام لإنجاز التفاعلات الكيميائية بصورة عادية وإكمال منتجات التفاعلات، وهي تتضمن بصورة عامة :

1- عمليات النقل :

تحتاج الصناعات الكيميائية بصورة عامة إلى وسائل مختلفة لنقل خاماتها ومنتجاتها ، وهي تستعمل في النقل الخارجي (خارج المعمل) وسائل السكك الحديدية، وسيارات الشحن والسفن وغيرها ، وتستعمل في نقل المواد داخل المعمل وسائل مختلفة من قنوات مائية، وناقلات خاصة من الأحزمة الناقلة، وأنواع الرافعات والناقلات الحلزونية وغيرها .

2- التقطيع :

تحتاج بعض الصناعات كصناعة السكر والورق والأخشاب وغيرها إلى تقطيع الخامات إلى أجزاء ملائمة ومناسبة لإنجاز العمليات اللاحقة، مثلاً: يقطع البنجر السكري، أو قصب السكر إلى شرائح ملائمة لإنجاز عملية التنافذ واستخلاص العصير من البنجر .

وعلى هذا الأساس يجب تقطيع البنجر أو قصب السكر على شرائح بسمك وطول معينين ، وتختلف طرق التقطيع باختلاف نوع ووضع السكاكين المستخدمة في جهاز التقطيع، وهي بصورة عامة تكون على ثلاثة أنواع :

أ- **التقطيع العمودي** : يتحرك سطح التقطيع (السكاكين) على محور عمودي.

ب- **التقطيع الأفقي** : يتحرك سطح التقطيع على محور أفقي .

جـ- التقطيع بتأثير الدفع المركزي :

ويتكون الجهاز من أسطوانة تدور على محورها العمودي وتثبت في داخلها قطع للسكاكين بشكل أفقي، ويوجد فوقها خزان مخروطي كبير للخام حيث يسقط على سطح السكاكين عموديًّا .

ثم تثبت السكاكين داخل قطع معينة وهي تدور حركة دائرية أفقية . ويعتمد عدد دوراتها على قطر القطع . ويمكن إيجاد سرعة الدوران من القاعدة التالية :

$$W = \frac{d.\pi.n}{60}$$

W = سرعة الدوران (م / ثانية) .

d = القطر الخارجي لمساحة القطع (كتلة التقطيع) .

N = عدد دوران كتلة التقطيع لكل دقيقة .

ويكون معدل سرعة الدوران حوالي **6.8** م / ثانية ، ويكون القطر الخارجي بين **1100 - 2200** ملم .

كما توضع السكاكين على أساس مجموعة من القطع في صناديق خاصة كإطار لها ولسهولة تبديلها ، وتلعب أعداد الصناديق وطولها دورًا بارزًا في نوعية الشرائح ؛ وتصنع السكاكين في الغالب من الفولاذ، ولها أشكال معينة من الطول والسمك والرؤوس، وهي بدورها تعطي شرائح ذات أشكال مختلفة من حيث الطول والسمك .

ويمكن جمع عدد من السكاكين كقطعة واحدة ويكون عدد الرؤوس بمثابة السكاكين ، ولكل قطعة رقم أو قياس معين مثل: **17** ، **19** ، **22** وطول السكاكين **137** ، **167** ملم ، وتثبت السكاكين داخل القطعة بالنسبة إلى حافاتها، كالحافة العمودية أو المائلة . ولتعيين نوعية الشرائح المناسبة لعملية التنافذ تتبع طرق قياسية مختبرية مختلفة منها :

أ- طريقة زيلين :

تسمى أيضًا بعدد زيلين وهو عبارة عن طول 100 جم من شرائح البنجر ، تعطي الشرائح الدقيقة طولاً أكثر من الشرائح السمكية ، ويكون طول الشرائح بين 10 - 10 م / 100 جم بنجر ، ويختلف الطول باختلاف نوع السكينة .

ب- الطريقة السويدية :

يستخرج العدد السويدي من العلاقة التالية :

$$\frac{\text{وزن الشرائح التي طولها يساوي أو أكبر من 5 سم}}{\text{وزن الشرائح التي طولها يساوي أو أصغر من سم واحد}}$$

ويتراوح العدد المناسب بين 15 – 20 ويعتبر قَطْع الخشب ونقله وتقشيره وتقشيطه إلى شرائح من الخطوات الآلية في عملية التعجين ، وتنقل الأشجار بعد القطع إلى المعمل بوسائل مختلفة بضمنها النقل المائي المتبع في بعض البلدان الإسكندنافية ، ويعامل الخشب في الغالب بالماء الحار أو بخاره لتسهيل عملية التقشير ، ويستعمل الماء الساخن إذا كان التقشير بالاحتكاك الهيدروليكي .

وتجرى عملية التقشير بواسطة سكاكين خاصة ؛ ولسهولة التقشير يوضع الخشب المنقع في الماء الساخن (80° م) لمدة ساعتين، ثم يرسل إلى طاحونة التقشير ، وهي تتكون من حوض أسطواني طويل قطره بين 10 - 20 قدم، وطوله 45 قدم، ومفتوح من الطرفين ومجهز ببكرات وسلاسل وغرف هيدروليكية لتنظيم سير الخشب فيه .

وتدور الطاحونة بمعدل 6 – 12 دورة / دقيقة، وخلالها تنقلب جذوع الخشب على بعضها وتنحل القشور ، ويمكن خلال حركة الجذوع استعمال خراطيم ماء قوية لانسلاخ القشور .

وأخيرًا يدخل جذع الخشب جهاز التقشيط، ويتكون جهاز التقشيط النموذجي من قرص كبير قطره حوالي 7.5 قدم، وهو مزود بسكاكين حادة ، وتثبت السكاكين على القرص بحيث تكون حافاتها مع سطح القرص زاوية معينة تناسب طول الشريحة المطلوبة ، ويتراوح عدد السكاكين بين 4 – 12 سكينة .

ثم يدخل جذع الخشب جهاز التقشيط بشكل أفقي ويكون تقطيع الشرائح باتجاه المقطع العرضي العمودي على محور الجذع ، ويختلف حجم الشرائح وسمكها باختلاف طرق التعجين، ويتراوح معدل طول الشريحة بين $\frac{5}{4}-\frac{3}{8}$ أنج ، ويعتبر سمك الشريحة أيضًا عاملاً مهمًّا في عملية التعجين، ويتراوح معدل سمكها بين $\frac{3}{8}-\frac{1}{8}$ أنج ، وتؤدي الشريحة السميكة إلى تكوين عجينة غير مرغوب بها .

3- **عمليات التكسير والسحق :**

تؤدي عمليات التكسير والسحق والطحن إلى تجزئة المادة الصلبة إلى كتل غير متجانسة في الحجم، وهي تتطلب تصنيفها إلى كتل متجانسة الحجم تقريبًا، ويتم ذلك بطرق آلية تكنولوجية مختلفة .

ويعتبر تعيين سطح الدقائق وحجمها عملية صعبة . وكذلك فإن المعامل المناسبة لهذه الدقائق تشمل الشكل والوزن النوعي (γ)

والسطح (O) ، ويمكن تعيين السطح النوعي بواسطة وحدة الحجـم (V) أو وحدة الوزن (G) :

$$\frac{O}{G} = \frac{O}{V\gamma}$$

وعندما يكون الشكل كروي :

$$\frac{O}{V} = \frac{6}{d} \cdot \frac{O}{G} = \frac{6}{d\gamma}$$

حيث d = القطر .

وتطبق العلاقة أيضًا للشكل المكعبي والهرمي والمثمن وغيرها . ويقابل (d) في هذه الحالة طول الحافات ، وفي حالة الأحجام والأشكال غير القياسـية يستعمل (du) كحجم الدقيقة ، ويصبح :

$$\frac{O}{G} = \frac{6f}{du\gamma}$$

حيث f = معامل الشكل = 1 (للجسم الكروي والمكعبي) .

وبالرغم من عدم تناسق الدقيقة يمكن اعتبار du قطر كرة نفس الحجم، وعلى هذا الأساس يستخرج القطر المكافئ (الكروي) ، أو القطر المثالي مـن العلاقة التالية :

$$\text{الكروية} = \frac{\text{سطح الكرة}}{\text{سطح الدقيقة (مع نفس الحجم)}} = \frac{1}{f}$$

وتتكون كتل معظم الخامات الصناعية مـن دقـائق متباينـة الأحجـام والأوزان النوعية ، وحتى يتم تعيين المساحة السطحية المهمة من الـضروري

تصنيف الكتل أولاً ، ومن ثم فرز كل صنف إلى أصناف أخرى متشابهة في أوزانها النوعية ، وتعين المساحة السطحية لكل صنف بصورة مستقلة وتضاف في النهاية إلى مجمل مساحة الكتلة الأصلية ، مثلاً في حالة الشكل الأسطواني بطول (h) ونصف قطر (r) يكون :

$$\frac{O}{V} = 2\left(\frac{1}{h} + \frac{1}{r}\right)$$

ويعتمد تكسير وطحن المواد (الكتل) الصلبة على التأثير الفيزيائي للقوة الناجمة من الضغط والضرب (التصادم) والنقر والتكسير (السحق) واللي والقص والصقل وغيرها من الضربات الآلية .

وعلى سبيل المثال تكسر الكتل الحجرية الكبيرة بمراحل، حيث تجرى المرحلة الأولى في كسارات يكون فيها التكسير عن طريق الضغط والاحتكاك والضربات العمودية والأفقية ، ثم تدخل القطع الحجرية الصغيرة طواحين السحق والطحن، وهي الطواحين المستعملة في معامل السمنت وسوبر فوسفات الكالسيوم وغيرها .

وتصنف مكائن التكسير والسحق بصورة عامة إلى :

أ- مكائن الثقل النوعي :

تعمل بفعل الجاذبية الأرضية ولها أشكال أنبوبية وكروية ومطرقية .

ب- المكائن الآلية المزودة بقوة إضافية كالقوة المرنة، أو قوة الطرد المركزي كالطاحونات القرصية الحلقية، والطاحونات القرصية الارتدادية، وطاحونات كرات الطرد المركزي، والطاحونات المضربية.

ج- الطاحونات المطرقية .

د- الطاحونات الاحتكاكية .

وقد ذكرنا أن عمليات التكسير والسحق والطحن تؤدي إلى تجزئة الكتل الصلبة إلى كتل غير متجانسة الأحجام، وتتطلب العمليات الصناعية اللاحقة تصنيف هذه الكتل إلى دقائق متجانسة الأحجام بطرق تكنولوجية مختلفة .

الفصل بالمنخل (الغربال) :

وهي عبارة عن عملية فصل وتصنيف كتل المواد الصلبة من حيث حجم دقائقها، وتتم العملية بإمرار دقائق المادة الصلبة قبل أو بعد عملية السحق في مناخل ذات ثقوب مختلفة الأقطار (السعة) ، وتفصل دقائق المادة بعد العملية طبقًا للقاعدة:

$$n = \frac{D}{d}$$

حيث n = درجة السحق ، و D = حجم دقائق المادة الصلبة قبل السحق ،

و d = حجم دقائق المادة الصلبة بعد السحق .

وقد يجري السحق بين قرصين: أحدهما ثابت، والثاني متحرك، ويمكن تنظيم المسافة بين القرصين للحصول على حجم معين من الدقائق المرغوبة فيها وتعين المسافة بموجب القاعدة التالية :

$$\cos\frac{\alpha}{2} = \frac{W_1 A}{W_2 G} = \frac{r+a}{r+R}$$

$$0.961 = \frac{r+a}{r+R}$$ و $\frac{\alpha}{2}$ (زاوية الميل) $= 16^\circ$

إذن :

$$0.961 = \cos\frac{\alpha}{2}$$

وتخضع الكتلة (G) الموجودة بين القرصين للقوة (R) التي تكون الزاوية $\frac{\alpha}{2}$ مع المحور W_2,W_1 .

r = نصف القطر .

واستنادًا إلى درجة السحق وسعة ثقوب المناخل تصنف الدقائق إلى :

أ- **الصنف الخشن** : يبلغ قطر دقائقه أكثر من **50** مليمتر .

ب- **الصنف المتوسط** : يبلغ قطر دقائقه بين **50 - 5** مليمتر .

جـ- **الصنف الناعم** : يبلغ قطر دقائقه ما بين **5 - 0.5** مليمتر أو أقل .

ويستعمل في هذا المجال الطاحونات القرصية المسطحة والتي تدور أفقيًا، وتستعمل أيضًا الطاحونات المطرقية، أو طاحونات الكرات (الطاحونات الأنبوبية) وهي طاحونة أسطوانية أنبوبية تدور على محورها الأفقي المائل .

وتنقسم الأسطوانة إلى عدد من الفرق وفي كل غرفة مجموعة من الكرات الفولاذية ، وتكون كرات الغرفة الأولى كبيرة الحجم، ثم تبدأ بالصغر إلى الغرفة الأخيرة التي تسحق فيها المادة سحقًا ناعمًا تقريبًا كما في سحق كلينكر الأسمنت .

العوامل المؤثرة على عملية الغربلة :

من العوامل الرئيسية التي تؤثر على سير عملية الغربلة هي :

أ- نوع وطبيعة المناخل من حيث مادتها وسعة ثقوبها ومقاومتها للتآكل.

ب- حركة المناخل من حيث كونها يدوية اهتزازية أو آلية بأنواعها .

جـ- طبيعة الدقائق وحجمها .

د- مدة الغربلة وسرعتها؛ إذ تؤدي زيادة السرعة ومدة الغربلة في الغالب إلى تفتيت الدقائق داخل المناخل، وتوجد أنواع مختلفة من المناخل؛ ما بين

يدوية بسيطة، وآلية معقدة ذات حركات اهتزازيـــة ســطحية، أو مائلـــة أو دوارة.

وتصنع المناخل عادة من الألياف الطبيعية النباتية والحيوانية، أو الألياف الاصطناعية والصفائح المعدنية .

ويجب تجفيف المواد قبل سحقها ، وقد يؤدي وجود وسط ســائل إلـــى حدوث تفاعلات كيميائية، لكن قد تسحق بعض المـــواد فـــي الوســط الرطـــب وخاصة المواد التي تولد عند تجفيفها شحنات كهربائية .

وللسحق الرطب فوائد: منها تحاشي تكوين الغبار وتقليل مقاومة الكتـــل الصلبة، وقد يبطن للسطح الداخلي لبعض الطاحونات بمواد مقاومـــة خاصـــة ، مثلا: عند سحق المواد المتفجرة يغطى السطح الــداخلي للطاحونـــة بالمطـــاط، وتستعمل أيضًا كرات مطاطية للتكسير .

وقد تسحق بعض المواد في حالة التجمد حيث تبـــرد بواســطة ســائل النتروجين، وتسحق في مطحنة مطرقية كما في سحق أثيل السليلوز والبلاستيك ومبيدات الحشرات ، والمنتجات الصيدلية من البنـــسلين وســلفوناميد وبعـــض المنتجات الغذائية .

الفرز بالهواء :

وهذه طريقة خاصة لفصل وتـــصنيف دقـــائق المـــادة الـــصلبة تبعًـــا لكتلها المختلفة، باستخدام تيارات الهواء بدلاً من السائل، حيث يغـــذى الجهـــاز بدقائق المادة الصلبة من طرفه الأعلى، ويدفع تيار من الهـــواء إلـــى الـــداخل من خلال فتحة سفلى، حيث يقابل تيار الهواء دقائق المادة الصلبة، ويمتزج معها حاملاً الدقائق الناعمة من المادة الصلبة والغبار أيضًا إلى الخارج مـــن فتحـــة

جانبية تاركًا الدقائق الخشنة التي تتساقط تدريجيًا إلى أسفل الجهاز وتسحب إلى الخارج .

وتغذى الطاحونة بكتل المادة المخزونة، ويوجه نحوها تيار من الهـواء الساخن القادم من السخان الجانبي . ثم يسحق الخـام ويجفـف أيـضًا خـلال العملية، ومن ثم يصنف إلـى الـدقائق الخـشنة والناعمـة . تجمـع الـدقائق الناعمة في الخزان، وتعاد الدقائق الخشنة إلى الطاحونة ثانية . والفرازات على أنواع منها:

أ- فراز الثقل النوعي .

ب-الفراز الدوار .

جـ- فراز القوة الطاردة المركزية .

الفصل الرطب :

يشمل فصل المواد الصلبة في وسط سائل وهي عملية تختلف تقنيًا عن عملية التركيد والترشيح ، ويعتمد الفصل والتصنيف في هذه الحالة على حجـم وكثافة الدقائق الصلبة التي تؤثر في سرعة حركة هذه الدقائق، ومن ثم سقوطها في مجرى السائل .

وتتضمن العملية بصورة عامة دفع الدقائق الصلبة بوسائل معينـة مـع السائل خلال جهاز خاص، حيث تـسقط الـدقائق الـصلبة حـسب أوزانهـا بتأثير القصور الذاتي وجاذبية الأرض، أو قوة الطرد المركزي وبموجب قاعدة ستوكيس :

$$v = \frac{2}{g} \cdot \frac{(d_1 - d_2)\, r^2 \cdot g}{\eta}$$

حيث v = سرعة سقوط الدقائق الصلبة .

η = لزوجة السائل .

r = نصف قطر الدقيقة الساقطة .

d_1 = كثافة الدقيقة الساقطة .

d_2 = كثافة السائل .

g = التعجيل الأرضي .

جهاز فصل مائي دوار :

وهو فرازة لفصل الدقائق الصغيرة بتأثير القصور الذاتي، والقوة الطاردة المركزية، يسحب أو يدفع المستحلب نحو ضغط ما بين (0.2 – 2 جو) بصورة أفقية إلى داخل أسطوانة مخروطية .

حيث تتجمع الدقائق الكبيرة من المادة الصلبة بفعل القوة الطاردة المركزية على جوانب الأسطوانة المركزية، وتسحب من الفتحة السفلية وتخرج الدقائق الناعمة الخفيفة مع السائل (الماء) من الفتحة العلوية . وتكون أقطار هذه الدقائق ما بين (3 – 300) مايكرون .

ويمكن السيطرة على العملية عن طريق تحديد ضغط سحب المزيج الصلب والسائل وتدفقه أو تحديد سعة الفتحة السفلية، ويمكن حساب معدل سرعة التدفق (v) من العلاقة التالية :

$v. r^n = K$ (مقدار ثابت)

حيث v = سرعة التدفق .

r = نصف القطر .

n = $\frac{1}{2}$ تقريبًا .

فصل المواد الصلبة في المجال الكهربائي :

تستعمل هذه الطريقة في الغالب في فصل الدقائق الصلبة الموجودة في أنظمة الغازات والسوائل، كما في ترسيب الغبار ودقائق الدخان وتكثيف أنواع الأبخرة ، وتعتبر قطيرات الماء أو دقائق الغبار كضباب من المواد الصلبة، أو السائلة في الوسط الغازي وهي تشكل معه أنظمة غروية .

وتلعب إزالة الغبار في المجال التكنولوجي وتلوث الجو دورًا بارزًا . وهي تستند على تعادل الشحنات الكهربائية الموجبة، أو السالبة للمواد الغروية، وفصل المواد التي لها قابليات متباينة للتوصيل الكهربائي، ويجرى الفصل اعتياديًا في مجال كهربائي متجانس .

فصل المواد الصلبة في المجال المغناطيسي :

تستعمل هذه الطريقة لفصل مزيج من المواد الصلبة على أن يكون لأحدهما صفات مغناطيسية، بينما الآخر لا يتمتع بالصفات المغناطيسية ، وكذلك في فصل المعادن وخاماتها التي تتباين في صفاتها المغناطيسية .

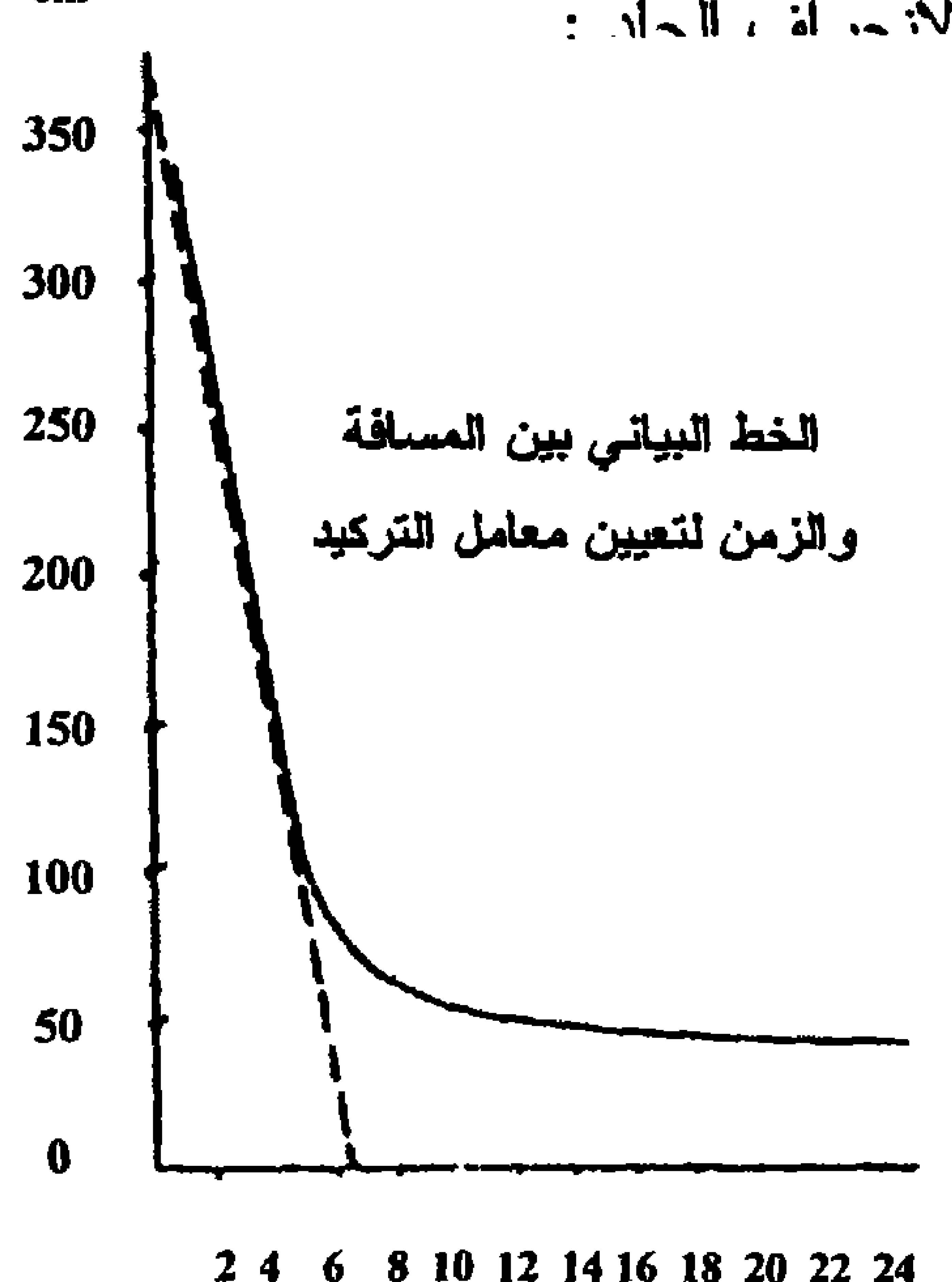
وتصنف المعادن وخاماتها على هذا الأساس إلى المعادن ذات المغناطيسية القوية: مثل: الحديد، والنيكل، والكوبلت، والمغنيسيوم، والتيثانيوم، والمواد الضعيفة المغناطيسية، مثل: خام الحديد، وبايرت النيكل، أو الكروم والمواد عديمة الصفة المغناطيسية، مثل: الأسبست، والبوكسايت، والجالينا والفيلدسبار، وحجر الكلس، وأملاح البوتاسيوم والكوارتز .

وتستعمل لهذا الغرض عجلات أسطوانية إلكترومغناطيسية دوارة مصنوعة من الفولاذ، وهي تكون مجالاً مغناطيسيًا قويًا، وتعطي صفة مغناطيسية للأجسام التي تتمغطس .

عمليـــــة التركيـــــد :

تستعمل هذه العملية في ترسيب الدقائق متفاوتة الكتل غير المذابة فـــي المحلول ذاتيًا، وهي تعتمد على أن الدقائق الخشنة تترسب وتتركد أســـرع مـــن الدقائق الناعمة . وهي تسبق في الغالب عملية الترشيح وتعتمد على مجموعـــة من العوامل منها : حجم الدقائق الصلبة ولزوجة العصير أو المحلول ودرجـــة حرارته . وقبل البدء بعملية التركيد يجب تعين قيمـــة معامـــل التركيـــد (Sk) مختبريًا وبالصورة التالية : (بالنسبة إلى عصير السكر) :

يوضع العصير في أسطوانة خاصة ويقرأ ارتفاع الطبقة المترسبة فـــي كل دقيقة ويرسم الخط البياني كما في الشكل التالي، وتثبت معامل التركيد وهو النقطة التي يبدأ منها الخط البياني بالانحدار الحاد :



$S_K = 380 : 6.8 = 5.6 \text{ cm / min}$

$S_v = (42 \times 100) : 350 = 12 \%$

ويرمز إلى حجم الراسب (الوحل)
بعد 25 دقيقة من التركيد بالحرف (-)

ويمكن استعمال هذه العلاقة في مقارنة نوعية التركيد وطبيعـــة المـــواد العالقة في السوائل ، وتتكون أجهزة التركيد بصورة عامة من برج أسطواني ذي

نهاية مخروطية، وتتقسم الأسطوانة إلى عدد من الغرف المخروطية . ويكـــون الطرف المخروطي باتجاه أسفل البرج أو أعلاه، وتتصل الغرف بأنابيب جانبية تتصل عموديًّا بحوض في الطرف العلوي من البرج ، ولكل أنبوب حنفية خاصة يمكن فتحها أو غلقها حسب نقاوة العصير في الطبقات الداخلية من البرج .

ويغذى البرج من الطرف الأعلى عن طريق أنبوب يصل إلـــى طرفـــه الأسفل المفروض أن يصعد العصير النقي إلى الغرف العليا، وتتركـــد الـــدقائق الصلبة حسب كتلها في الطبقات السفلى تدريجيًّا وتسحب من أسفل البرج إلـــى وحدات الترشيح اللاحقة . ويرتبط البرج من الخارج بعمـــود جـــانبي لمعرفـــة مستوى العصير داخله .

ويفضل في عملية التركيد أن يكون دخول العصير وخروجه ذاتيًّا؛ لأن سحب أو دفع العصير يؤدي إلى عدم إعطاء المجال الكافي لترسـيب الـدقائق الصلبة وحتى تبقى درجة حرارة العصير الرائق (تقريبًا) ملائمة لإكمال عملية الترشيح (إذا دعت الحاجة) .

عملية التعويم :

تستخدم هذه العملية بـــصورة عامـــة فـــي فـــصل خامـــات المعـــادن من: الخارصين، والرصاص، والنحاس عن المواد الترابيـــة غيـــر المرغـــوب بها، وتنجز العملية بوضع دقائق الخـــام فـــي حـــوض يحتـــوي علـــى مـــاء ممزوج بمـــواد لهـــا صـــفة التجميـــع، مثـــل: كزانثـــات أثيـــل الـــصوديوم، أو البوتاســـيوم $S = C (OC_2H_5) S Na$ ، حيـــث تلتـــصق جزيئـــات الكزانثات التصاقًا قويًّا، بسطح الخام، وتتجـــه معًـــا نحـــو الطـــرف الأعلـــى من الحوض .

وعند تعويم جزيئات مادة التعويم بدقائق الخام ، فإنها تعمل كطبقة دهنية تحمي دقائق الخام من البلل، ومن ثم تعمل على تعويمها في الماء، وفي الوقت نفسه لا تتعلق مادة التعويم بدقائق المواد الترابية بالقوة الكافية ، بل تتبلل وتسقط في قاع الحوض .

ويمكن زيادة طاقة التعويم بإضافة مادة رغوية على الماء مع إمرار تيار من الهواء خلال الماء ، حيث تتكون فقاعات رغوية صغيرة وتزداد بدورها المساحة السطحية الملامسة للهواء ، وبالاختيار المناسب للتعويم يمكن إحداث تفاوت في تراكيز التعويم .

ويمكن بهذه الطريقة فصل دقائق من كبريتيد الرصاص والخارصين، وذلك باستعمال محلول سيايند الصوديوم ، ويمكن أيضًا الحصول على النيكل من فصل كبريتيدي النحاس والنيكل بعمليات التعويم المتفاوتة.

وتصنف مواد التجميع بصورة عامة إلى :

أ- مواد التجميع السالبة :

ومنها قد تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل، مثل: الأحماض العضوية، والأحماض السلفونية، والسلفات الألكيلية ، وقد تكون مواد التجميع السالبة مع مجموعة الميركبتان **R - SH** مثل ثايوكربونات (الزانثات) **ROCS - SH** ، ويحصل على الزانثات من إضافة الكحولات وهيدروكسيد البوتاسيوم إلى كبريتيد الكربون (CS_2) .

ب-مواد التجميع الموجبة :

كأنواع الأمينات مثل هيدروكلوريد ستيريل الأمين، ولهذه الطريقة استعمالات كثيرة ، مثلاً يمكن استخلاص أملاح البوتاسيوم المستخدمة كسماد من خاماته السيلفينات .

الفصل بواسطة قوة الدفع المركزي :

قد لا يكفي الثقل النوعي لوحده في فصل الدقائق الصلبة الصغيرة من السوائل، أو الغازات، وتكون عملية التركيد في هذه الحالة بطيئة جدًا ؛ ولهذا السبب تستعمل قوة الطرد المركزي في المجالات التالية :

(أ) في فصل أو زيادة تركيز بعض المستحلبات (مثل القشطة) وبموجب قانون ستوك هو كما يلي :

$$v = \frac{d^2 (\gamma_1 - \gamma_2)}{18 \eta}$$

حيث v= السرعة d = قطر قطيرة الطور المتشتت (من التشتيت) .

γ_1 = الفرق بين الوزن النوعي للسائلين .

η = لزوجة الطور الحر .

(ب) فصل الصلب من السائل عن طريق التركيز أو التجفيف الطرد المركزي .

(ج) فصل المواد الصلبة حسب أحجامها المختلفة .

(د) فصل المواد الصلبة حسب أثقالها الوزنية في المستحلب .

(هـ) استخلاص السائل – السائل .

(و) زيادة التركيز كما في زيادة تركيز الوحل في بعض المجالات الصناعية .

تحسب قوة الطرد المركزي عند التشغيل بموجب القانون التالي وهو كما يلي :

$$Z = \frac{G}{g} .r. W^2 = m\frac{v^2}{r} \quad (KP) \quad (1)$$

حيث g = كتلة المادة (G) تحت تأثير جاذبية الأرض (r = 9.81 م مربــع/ الثانية) .

r = نصف قطر أسطوانة الجهاز .

v = السرعة الخارجية للأسطوانة .

$$v = 2\, r.\, \pi.\, n / 60 \text{ or } W.\, r.\, (\, m / sec.\,)$$

w = السرعة الزاوية $W = 2\pi.\, n / 60\, (\, sec.\,)$

n = عدد دورات الأسطوانة في الدقيقة .

إذن :

$$Z \;\frac{G}{g}\quad r.\, W^2 = \frac{G}{g}\quad .r.\pi\, n^2 / 30^2$$

$$= 11179 \times 10^{-3}\, G.\, r.\, n^2\, (\, KP\,)$$

$$= G.\, r.\, n^2 / 900\, (\, KP\,)$$

ويميز الطرد المركزي إلى قوة الثقل النوعي وهي مقياس لقوة فــصل جهاز الطرد المركزي :

$$C \frac{Z}{G} = \frac{m.\, r.\, W^2}{m.\, g} = \frac{m.\, r.\, \pi^2\, .\, n^2}{30^2\, m.g}$$

$$C = \frac{r^2\, .\, n^2}{900}$$

يتكون جهاز الطرد المركزي للفصل من دولاب أسطواني منخلي يدور على محوره الأفقي ، ويكون الدولاب داخل غلاف خارجي ، وتختلف سعة الثقوب المنخلية باختلاف طبيعة الدقائق الصلبة والتي تعين في الوقت نفسه سرعة الدوران وعدد وجبات التشغيل .

ويمكن من معرفة وجبات تشغيل جهاز الطرد المركزي وسعته في معمل ما حساب عدد الأجهزة اللازمة : مثلاً يستهلك معمل السكر **2000** طن من البنجر يوميًّا ، وهو ينتج **680** طن من السكر (**A**) ، و **280** طن من السكر (**B**) ، و **140** طن من السكر (**C**) .

علمًا بأن عدد وجبات التشغيل هو **12** , **20** , **4** على التوالي وسعة الجهاز **B** ,**C** تساوي **350** كغم ، وأن ساعات تشغيل الجهاز تساوي **22** ساعة .

فما عدد الأجهزة اللازمة للأصناف الثلاث :

عدد الأجهزة اللازمة للمنتج A = $\frac{680000}{500 \times 22 \times 12}$

$= 5$

عدد الأجهزة اللازمة للمنتج B = $\frac{280000}{350 \times 22 \times 20}$

$= 2$

عدد الأجهزة اللازمة للمنتج C = $5\frac{40000}{350 \times 22 \times 4}$

عملية الترشيح :

الترشيح عملية فيزيائية (آلية – ميكانيكية) تجري لغرض فصل المواد الصلبة غير الذائبة في الوسط السائل ، وتتم العملية بصورة عامة باستعمال مرشحات مختلفة ذات ثقوب معينة تسمح إلى حد ما بمرور السائل دون الدقائق الصلبة . وتجري العملية بطريقة الوجبات (الطريقة المتقطعة)، أو بالطريقة المتواصلة .

وتتوقف عملية الترشيح وسرعة إنجازها على عوامل كثيرة منها :

أ- **حجم الدقائق الصلبة** : فالدقائق الكبيرة تسهل عملية الترشيح بعكس الدقائق الناعمة جدًا التي تعمق العملية من خلال سدها لمسامات المرشح، أو مرورها خلال مساماته مع السائل خاصة في حالة المحاليل الغروية .

ب- **سمك الطبقة المترسبة على سطح المرشح** : يلعب سمك الكعكة التي تتكون على سطح المرشح دورًا بارزًا في سرعة عملية الترشيح .

جـ- لزوجة السائل (العصير).

د- درجة حرارة السائل .

هـ- الضغط الواقع على سطح المرشح .

ويمكن تعيين سرعة عملية الترشيح (سم / ثانية) بدلالة سرعة تدفق السائل خلال سطح القماش والطبقة المترسبة عليه ، ويمكن التعبير عن كفاءة المرشح بدلالة كمية (أو حجم) المادة المرشحة في وحدة زمنية (ساعة) على وحدة السطح (متر مربع) .

وتعيين سعة الكسبة المترسبة (الكعكة المترسبة) بدلالة كمية الكسبة المترسبة (المتراكعة) على وحدة السطح في وحدة زمنية (Kg / m / hr)، وترجع المقاومة الأساسية لعملية الترشيح إلى الطبقة المترسبة (Wk) .

وتتناسب سرعة التدفق dV / dZ مع قوة الدفع الناجمة من اختلاف الضغط على جانبي المرشح (ΔP) . إذن:

$$\frac{dV}{dZ} = \frac{\Delta P}{Wk}$$

$$Wk = \frac{Ws.\,l}{F}$$

حيث Z = الزمن l = سمك الكسبة F = مساحة الكسبة Ws = المقاومة النوعية للكسبة .

وبما أن :

$$l = \frac{V.v}{F}\ ,\quad Wk = \frac{Ws.\,V.v}{F^2}$$

V = حجم الراشح v = حجم المادة المترسبة الموجودة في متر مكعب من الراشح .

إذن :

$$\frac{dV}{dZ} = \frac{\Delta P \,.\, F^2}{Ws.\,V.v}$$

وتعتمد المقاومة النوعية (Ws) على طبيعة القماش المستخدم ، وإذا كان السطح من المعدن . فلا تعتمد المقاومة النوعية على الضغط، لكن إذا كان سطح المرشح بلاستيكي فتعتمد المقاومة النوعية على طبيعة الضغط المستخدم .

وتتكون المرشحات عادة من طبقات الرمل والحصى كما هو الحال في تصفية مياه الشرب ، وقد تتكون أجهزة الترشيح من مرشحات نسيجية

مـــن الأقمـــشة الطبيعيـــة، أو الـــصناعية، أو مـــن مرشـــحات معدنيـــة، أو فخارية (سيراميكية)، أو من الألياف الزجاجية .

ومن أنواع المرشحات الشائعة والمستعملة في مجال الصناعة :

أولاً : المرشـــح الضاغـــط :

يعمل المرشح الضاغط بطريقة متقطعة وهو يتكـــون مـــن عـــدد مـــن الإطارات متصلة على التوالي من خلال فتحات خاصة . ويحتوي كـــل إطـــار على صفيحة معدنية مثقوبة تغطى من الجانبين بقماش الترشيح، ويضخ خلالـــه السائل المراد ترشيحه ويبلغ الضغط المستخدم ما بين **2 – 3** جو .

وينجز الترشيح تحت ضغط منخفض يتراوح ما بين **0.15 – 0.03** جو ، ويستعمل هذا النوع من المرشحات في الغالب في مجال الـــصناعات الغذائيـــة والأصباغ والأنسجة ، ويكون المرشح الضاغط على نوعين :

أ- المرشح الإطاري:

يتكون من حجرة المزيج وحجرة الماء والإطار وتترتـــب أجـــزاء المرشح بالشكل التالي : حجرة المزيج – إطار الراسب – حجرة المـــاء – إطار الراسب – وهكذا .

ب- المرشح الغرفي:

يتكون من حجرة المزيج وحجرة الماء تزال كسبة الترشـــيح فـــي المرشح الإطاري مع الإطار معًا ، وإذا دعت الحاجة يمكن غـــسل ســـطح المرشح بالماء مباشرة ، فيدخل الماء من فتحة خاصة .

ويصنع قماش الترشيح في الغالب من القطن، أو الصوف، أو الكتان، أو الألياف الزجاجية وألياف الديدرون، والألياف الـــصناعية الأخـــرى المقاومـــة

للأحماض والقواعد والمركبات العضوية ، ويمكن استعمال صفائح معدنية منقوبة .

أيضًا يتميز المرشح الضاغط بوجود سطح واسع للترشيح مع احتلاله موقعًا صغيرًا نسبيًا في المعمل ، ويفضل دائمًا أن يكون تصميم المرشح على هذا الأساس وهو أن تكون نسبة سطح الترشيح إلى الموقع الذي يحتله كبيرة جدًا ، وتستغل هذه العلاقة أيضًا في تصاميم المبادلات الحرارية والمبردات والخلايا الإلكتروليتية والأسموزية وغيرها .

ويمكن في حالات فصل كميات كبيرة من الكسبة مع استهلاك كميات قليلة من ماء الغسل استعمال مرشحات شبه آلية، ويمثل مرشح مور كنموذج بسيط لهذا النوع ، وهو يتكون من مجموعة من الإطارات الأنبوبية المستطيلة الشكل .

وتغطى الإطارات بقماش الترشيح وتولج داخل أنبوب فيه السائل المراد ترشيحه ، وتكون النهاية السفلى من الأنابيب المثقوبة تحت ضغط منخفض . وبتأثير الضغط المنخفض يمر السائل خلال مسامات القماش وتبقى عليه الكسبة. يسحب الإطار المستخدم ويولج في أنبوب (حوض مغلق) مائي لغسله وإزالة الكسبة ، ويعاد الإطار إلى المرشح ثانية، وهكذا تعاد العملية .

ثانيًا : المرشح الدوار :

يتكون المرشح الدوار بصورة عامة من أسطوانة دوارة مغطاة بقماش، أو شبكة معدنية ، ويكون المرشح الدوار بصورة عامة على نوعين : المرشح الدوار الخلوي، والمرشح الدوار غير الخلوي ، ويتكون المرشح الخلوي من حوض فيه مزيج السائل وتغمر فيه أسطوانة دوارة على محورها الأفقي ومغطاة بقماش أو شبكة معدنية .

تتقسم الأسطوانة من الداخل إلى حجرات تتصل على التوالي بخطوط ضغط منخفض، وعند دورات الأسطوانة يمتص السائل الرائق بفضل الضغط المنخفض إلى داخل الأسطوانة وتتراكم الكسبة على سطحها الخارجي . ويمكن غسل الطبقة المتراكمة بتيار من الماء البارد أو الساخن قبل سقوطها من السطح الخارجي للأسطوانة وبواسطة السكينة .

ويكون المرشح الدوار غير الخلوي بكامله تحت الضغط المنخفض، ويرتبط موقع سقوط الكسبة بغرفة خاصة تدعى غرفة الضغط . ومن هذه الغرفة يمكن الضغط بواسطة البخار على الطبقة المترسبة ودفعها إلى الخارج .

ويفضل المرشح الدوار غير الخلوي على الخلوي لأمرين رئيسيين :

- تكون قابلية الامتصاص (سحب العصير) عالية حيث تؤدي إلى رفع كمية الإنتاج (كفاءة التشغيل والإنتاج) .
- في المرشح غير الخلوي لا يمكن فصل ماء الغسل حيث يمتزج مع العصير الرائق والذي يؤدي إلى تخفيفه .

وبصورة عامة يمكن تلخيص محاسن الطريقة المتواصلة في الترشيح في النقاط التالية :

أ- الاقتصاد في الأيدي العاملة ؛ لأن ترشيح المرشحات المتقطعة وتنظيفها عملية يدوية شاقة بعكس المرشحات المتواصلة .

ب- الاقتصاد في استهلاك أقمشة الترشيح .

جـ- الاقتصاد في ماء التحلية ، وهو الماء الذي يستعمل في غسل طبقة الكسبة . وقد تصل كميته في المرشحات الدوارة إلى 70 – 90 % وتصل في المرشحات الضاغطة المتقطعة إلى 100 – 150 % .

* * *

" الأسئلـــــــة "

1- اذكر في نقاط مجموعة العمليات الفيزيائية في الصناعات الكيميائية .

2- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :

أ- عمليات النقل ب- التقطيع

ج- الطريقة السويدية د- عمليات التكسير والسحق

3- تكلم بالتفصيل عن كل مما يأتي :

أ- الفصل بالمنخل .

ب- العوامل المؤثرة على عملية الفرعية .

ج- الفرز بالهواء د- الفصل الرطب

هـ- جهاز فصل مائي دوار

4- بين بالشرح والتحليل فصل المواد الصلبة في المجال الكهربـــي وفـــي المجال المغناطيسي .

5- اشرح بالرسم عملية التركيد والتعويم .

6- تكلم عن كل مما يأتي بالتفصيل :

أ- مواد التجميع السالبة .

ب- الفصل بواسطة قوة الدفع المركزي .

ج- عملية الترشيح والعوامل التي تتوقف عليها .

د - المرشح الضاغط

هـ- المرشح الدوار

***

الباب الثالث

صناعة السكر

مقدمـــــــة :

تعد النباتات مصدرًا للكربوهيدرات والسكر والنشا، لأنها تـصنع فـي النبات بوجود طاقة الشمس وباستعمال الماء وثاني أوكسيد الكاربون ، وعلـى الرغم من أن الإنسان عرف قصب السكر منذ القديم ، إلا أنه لا يمكن معرفـة متى بدأ الحصول على خام السكر من النباتات .

لكن الاستخلاص الأول بدأ في أمريكا باستعمال قصب الـسكر ، أمـا بنجر السكر فتمت معرفته في الهند وصناعة السكر منـه بـدأت فـي أوائـل القرن الثامن عشر ، حيث إن السكر يجهـز الإنـسان ب 13% مـن الطاقـة التي يحتاجها في نموه والتي تأتي من تـصنيع الـسكر مـن قـصب الـسكر والبنجر السكري .

قصب السكر :

هو من أفـراد العائلـة العـشبية (النجيليـة) وينمـو إلـى ارتفـاع **8-15** قدمًا، ويحتوي على **7-20%** سكروز وزنًا حسب نوعه ، نظرًا لوجـود أنواع عديدة منه ، وينضج في حدود 12-15 شـهرًا وينمـو فـي المنـاطق الاستوائية وشبه الاستوائية .

البنجر السكري :

من النباتات العشبية ثنائية الحول أي يكمل دورة حياته في سنتين ويكون السكر مخزونًا في الجذر ، وينمو في المناطق المعتدلـة وهـو يـشبه الجـزر ويحتوي على **18 %** سكروزًا .

السكــــروز :

يسمى سكر الطعام وسكر القصب وسكر البنجر ، ويوجد في عــصير الفاكهة والخضروات وفي العسل وينتج من عــصير الــسكر وســكر النخيــل وينتج تجاريًا من قصب السكر والبنجر .

ويتألف السكروز من وحدة الجلوكوز ووحدة الفركتوز، لأنه سكر ثنائي، ويكون الارتباط بين مجموعة الديهايد للجلوكوز ومجموعة الكيتونللفركتــوز أو الليفيولوز . يمكن أن يتحلل السكروز مائيًا بالأحماض أو الأنزيمات أو الخمائر لينتج خليطًا من الفركتوز والجلوكوز يــسمى الــسكر المعكــوس أو المنقلــب . **(invers sugar)**

صناعة السكر من البنجر :

تتم صناعة السكر من البنجر بعدة مراحل وتشمل هذه المراحل :

أولاً : نقل البنجر وتقطيعه :

يحصد البنجر ويكون ملوثًا بكمية قليلة من الأوساخ ويحــرص علـــى تخديشه؛ لأن ذلك يؤدي إلى تكون الــسكر المنقلــب أو المتحــول ، أي ســكر الجلوكوز والفركتوز ، وكذلك تزداد نسبته بالخزن أو التعفن أو التجمد . ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة الآتية :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{إنزيم الانقلاب}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

سكروز	d - الليفيولوز	d - جلوكوز
66.6° + الاستقطاب	– 92.8°	+ 52.8°

يسمى الناتج سكرًا منقلبًا والاســتقطاب للــسكروز النقـــي **66.6°** + وللخلــيط تقرأ – **20.0** .

$$\frac{+52.8^\circ \; -92.8^\circ}{2} = -20.0^\circ$$

ويمكن معرفة تركيز السكروز بواسطة جهاز الإستقطاب؛ لأنه يحتــوي على عدد من ذرات الكاربون غير المتماثــل، لــذلك يبــدي فعاليــة للــضوء المستقطب؛ ولتوضيح ما ذكر فإن الإشعاع الكهرومغناطيسي يتألف من موجات في جميع الاتجاهات الممكنة .

وعند مرور الضوء خلال منشور خاص . يمكن حــذف شــدة جميــع اتجاهات التذبذب هذه ما عدا واحد ويقال: إن الحزمة مستقطبة وجميع الموجات المتبقية موازية لمستوى واحد . عند مرور حزمة الضوء المــستقطب خــلال محلول السكروز يمال أو يدار مستوى الاستقطاب نحو اليمــين (أو +) مــع عقارب الساعة .

أما الخليط أي السكر المنقلب . فيدار مستوى الاستقطاب نحو اليسار أو عكـــس عقـــارب الـــساعة . ونتيجـــة لهـــذه الخاصـــية (أي أن لمحلول السكر فعالية ضوئية) يمكــن الاســتفادة منهــا فــي تقــدير تركيــز السكر في المحلول ، كــذلك يمكــن تعــين كميــة الــسكر بواســطة جهــاز مقياس السكر .

وتقطع منطقة الرأس للبنجر، وينقل بواسطة قنوات مائية للتخلص مــن الشوائب الصلبة، وتحتوي هذه القنوات على حفر لتجميع المواد الصلبة تــسمى ماسكات الحجارة، وهناك ماسكات مسننة لمسك الأوراق والأعشاب، ثم يغــسل البنجر بغسالة البنجر باستخدام ماء قوي وبالتيار المعكوس .

ثم يقطع البنجر إلى شــرائح تــشبه الأغمــاد (كوســيت) بــسكاكين حادة حتــى لا تخــدش الخلايــا بحيــث يــؤثر علــى عمليــة الاســتخلاص

بالتنافذ ، وكــذلك فــإن الــشكل الغمــدي يعطــي أكبــر مــساحة ســطحية تساعد على التنافذ أيضًا .

ثانيًا : استخلاص السكر من البنجر بالتنافذ :

يتم استخلاص السكر ببطاريات تنافذ وتتكون من عدد من الخلايا توضع فيها شرائح البنجر ثم يمرر تيار من الماء بالاتجاه المعاكس، ويتم الاستخلاص عند درجة حرارة **80°** لأنه عند هذه الدرجة لا يحصل انكماش في ألياف خلايا البنجر، ويكون نشاط الكائنات المجهرية الحية على أقلها وتكون أحسن ســرعة للتنافذ .

أما كمية ماء التنافذ فتصل إلى (**100%**) تقريبًا من وزن البنجر فــي الطريقة المستمرة ، أما طريقة الوجيه فإن هذه الكميــة تتــضاعف ، والمــاء المستعمل يجب أن يكون نقيًّا حتى لا يؤثر على تبلور السكر وزيادة نسبة الرماد في السكر الأسمر .

أما سبب الرغوة في مرحلــة التنافــذ فهــو مــادة الــسابونين التــي توجد تحت طبقة البشرة في البنجر وتزال بإضــافة مــواد مانعــة الرغــوة . إن طريقة الوجيه في الاستخلاص تشمل على تعبئــة الخليــة بالــشرائح، ثــم إضافة الماء والمزج، بعــدها تفــرغ الخليــة وتتوقــف فتــرة التنافــذ علــى كمية البنجر المستعمل .

وهناك جهاز رايد للتنافذ على شكل متوازي المستطيلات مفتــوح مــن الأعلى، ويتكون من **24** خلية، أما جهاز أولفر فيتكون من أنابيــب معقوفــة . وهناك أبراج تشتمل على العمليات السابقة مثل برج **BMA** نسبة إلى الــشركة المنتجة ويتكون من حوض الفصل والمزج وبرج التنافذ وينقل البنجــر خــلال سلاسل النقل .

وبرج بوكاو يتكون من حوض أسطواني للمزج مزود بنقال حلزوني لنقل الشرائح إلى برج التنافذ وبرج على شكل الحرف J ، ويدخل البنجر من الطرف القصير بواسطة سلسلة حلقية والماء من الأعلى .

ثم هناك التنافذ الأفقي مثل برج (RT) في داخله زوج من الناقل اللولبي لنقل الشرائح ويقسم البرج إلى 30 خلية . وجهاز تنافذ Dds من النوع الأفقي أيضًا على شكل حوض مائل بزاوية 8° وتنقل الشرائح بناقلين حلزونيين يدوران باتجاه معاكس .

وقد يضاف حامض الكبريتيك والفورمالين عند عملية الاستخلاص كمادة حافظة . بعد استخلاص السكر تفصل الشرائح باستخدام مرشحات: إما على شكل غربال معدني، أو نسيجي، ثم تعصر الشرائح بعصارات لفصل الماء .

أما الشرائح المكبوسة فتجفف وتستعمل علفًا للحيوانات وتحتوي على السليلوز الذي يكون 26-27% من الكسبة الجافة ؛ لأنه يتأثر خلال عملية الاستخلاص، وكذلك يحتوي على 0.1-0.2% سكر .

ثالثًا : تنقية العصير :

يمتاز العصير الناتج من خلية التنافذ بلون قاتم ولزج أي لونه أزرق مسود من 10-12% سكروز وسكر منقلب 2-3% ، ويكون حامضي (pH = 5.8-6) نتيجة لتأثير الكائنات المجهرية ، وتكون درجة حرارته 35-40° م وهذه الدرجة ملائمة لعمل أنزيم التايروسين الذي يؤكسد البروتين إلى مادة الميلامين التي تبقى في المحلول على شكل معلق غروي أسود .

ويتكون أيضًا عند ترك شرائح البنجر أو عصيره معرضًا للهواء نتيجة للسبب السابق نفسه . ونجد أن المركبات الملونة لا توجد في السكر البنجـري، ولكن يتكون من خلال استخلاص السكر نتيجة لتحلل السكروز في الوسط الحامضي (أو حتى القاعدي) وتشمل هذه المركبات مجموعة الكارامل التي تنتج من السكريات التي لا تحتوي على نتروجين ومعقد الحديد – بوليفينول .

وهذه المواد هي سبب ظهور اللون الأصفر المخضر، ولا يتغير هذا اللون خلال عملية الترويق . والميلانودين تنتج من تكاثف السكر المتحول مع الأحماض الأمينية، وتتكون من هذه التفاعلات مركبات تتضمن حلقة الفورفورال الخماسية .

ويزداد اللون وبأنواعه في المراحل التي ترتفع درجة الحرارة فيها وهي مرحلة التركيز وطبخ العصير، كما أن السكروز يتحلل في الوسط الحامضي أو القاعدي إلى جلوكوز وفركتوز، أو بتأثير أنزيم الانقلاب .

أما البكتريا أو الفطريات أو الخمائر فتؤدي إلى تكوين الكحول الأثيلي، وحامض الأوكزاليك، والكحول البيوتيلي، وحامض الليمون، وذلك يعتمد على نوع الأنزيم، علاوة على ما ذكر هناك أنزيم يعمل على اتحاد السكروز لتكوين الديسكسترين وفق المعادلة :

$$nC_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + n\,(C_6H_{12}O_6)$$

السكروز ديكسترين فركتوز

ونجد أن من نتائج عملية الاستخلاص أيضًا تكون الكيستوز وهو سكر ثلاثي ينتج من اتحاد الفركتوز مع جلوكوز، ويتأثر أنزيم الانقلاب فضلاً عن السكروز الموجود في العصير بوجود سكريات أحادية بنسبة ضئيلة ورافينوز وهو سكر ثلاثي ينتج من اتحاد السكروز مع الجلاكتوز

ومكونات بكتينية مثـــل كلاكتـــان وآرابـــان عـــلاوة علـــى مركبـــات غيـــر سكرية وبروتينية .

وتتضمن عملية تنقية العصير من المكونات غير الـسكرية مـــرحلتين: مرحلة الترويق (تسمى أيضًا التكليس) تعقبها مرحلة كربنـــة وتكـــرر هـــذه المراحل مرتين ، وتعرف مرحلة الترويق بأنها معالجة مستخلص البنجر بالكلس وفي عملية الترويق الأولى يسخن العصير إلى **°90** .

وبعد ذلك يضاف حليب الكلس بنسبة **1.5-2.5%** (عنـــد **pH = 10.5**) لترسيب المواد الغروية والعالقة غير السكرية فتتعادل الحموضة بتكوين أمـــلاح كالسيوم غير ذائبة مثل $CaHPO_4$ وتتخثر البروتينات (عند **pH = 10.6-11**) أما البكتينات والأحماض الأمينية فتكون أملاح الكالسيوم الذائبـــة مـــع النـــورة وتفصل مع المولاس .

وتتحول السكريات الأحادية إلى أحماض عضوية ثم أمـــلاح كالـــسيوم وتتفكك الأميدات إلى أملاح الأحماض العضوية والأمونيا، وقد يـــستعمل ثـــاني أوكسيد الكبريت مع النورة للترويق ، ويمكن توضيح تفاعلات التنقية لـــصوبنة الأحماض والأميدات وتكوين أملاح الكالسيوم بالمعادلات الآتية :

$$RCH(NH_2)CONH_2 \xrightarrow{H_2O} RCH(NH_2)COONH_4$$

$$2RCH(NH_2)COONH_4 \xrightarrow{Ca(OH)_2} [RCH(NH_2)COO]_2Ca + 2NH_3 + 2H_2O$$

أمـــا المرحلـــة الثانيـــة فيـــضاف حليـــب الكلـــس **0.5%** وعنـــد **pH (8.4-8.5)** والمحلـــول ســـاخن ، أمـــا مرحلـــة الكربنـــة فهـــي إمرار CO_2 لإزالة **CaO** الزائـــد والقلويـــة وأمـــلاح الكالـــسيوم الذائبـــة أي لتفكيك أي سكرات كالسيوم قد تكونت .

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

الزائد

$$NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

القلوية

$$(RCO_2)_2Ca + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCOOR$$

أملاح كلسية ذائبة

عمليات التنقية الإضافية:

يتم باستعمال ثاني أوكسيد الكبريت عند $pH = 8$ حتى لا تتفكك السكريات الأحادية وتكون الأحماض وعند وجود أملاح الكالسيوم تضاف صودا الغسيل قبل البدء بعملية إزالة الألوان لمنع تكون كبريتيت الكالسيوم الذائب الذي يترسب على أقمشة الترشيح وقد يستخدم H_3PO_4 أو $CaHPO_4$ أو المبادلات الأيونية لإزالة Ca^{++} وللحصول على صفاء جيد . بعد عملية القصر يكون لون العصير أصفرًا ذهبيًا مع نقاوة 92-94 .

رابعًا : التبخير والتسخين :

يركز العصير الناتج بالتسخين وتجرى العملية بخطوتين : التبخير والطبخ ، فيرتفع تركيز العصير ارتفاعًا كبيرًا يصل إلى ثلاثة أضعاف نتيجة لتبخر الماء بسلسلة ثلاثية من المبخرات ، ويقصر بعدها بالفحم المنشط ويرشح .

خامسًا : التبلور :

تجرى بعدها عملية الطبخ وتضاف بلورات السكر الناعمة إلى نظام التبريد لتساعد على نمو البلورات، ثم تفصل بلورات السكر المتبلور بجهاز طارد عن المركز وتغسل على جوانب منخل الجهاز الطارد ثم

يعبأ (**0.09** طن سكر / **1** طن بنجر أو **9%** سكر من وزن البنجر)، أما المتبقي فهو المولاس .

صناعة السكر من قصب السكر :

يغسل قصب السكر لإزالة الأتربة والطين ، ثم يقطع ويشرط ويمزق بكسارات من أجل تحضيره لاستخلاص العصير ، ويتم ذلك بإمرار مسحوق القصب خلال طواحين مزود بأسطوانة تحتوي على ثلاثة أحاديد لتكوين ضغط عال .

ويضاف الماء والعصير المخفف إلى المطحنة لتسهيل عملية الاستخلاص ، وبذلك يمكن استخلاص **93%** من سكر القصب ، أما الفضلات البكاس فتستعمل لصناعة الورق أو يحرق كوقود .

يرشح العصير لفصل الشوائب والعصير الناتج يحتوي على مكونات ذائبة وغير ذائبة من البروتين والزيوت والشموع والمواد الملونة . ويضاف اللايم لتجميع جزء من المواد الغروية وترسيب قسم من الشوائب ، ويضاف حامض الفوسفوريك للحصول على صفاء جيد للعصير . ولكن في هذه الحالة يجب إضافة كمية زائدة من اللايم . يسخن العصير ببخار ماء تحت ضغط عال وينقل إلى حوض كبير لأجل التروبق والتركيد ، ثم لفصل الطين الراكد باستخدام مرشح دوار مستمر بالتفريغ ، أو استخدام صفيحة وضغط والكيك الناتج نسبته **1-4%** من وزن القصب يستخدم كسماد .

ويبخر عصير الراشح المروق والمحتوي على كميات كبيرة من اللايم بحيث تنخفض نسبة الماء من **85%** إلى **40%** ماء أي يبخر إلى النصف، وذلك

باستخدام منجزات ثلاثية أو رباعية لتثخينه والحصول على عصير أصفر فاتح ، ثم يبخر الماء بالفراغ بمنجزات ثلاثية للحصول على محلول فوق الإشباع .

تضاف بلورات السكر (كنواة) وبإضافة عصير ثخين والتبخير المسيطر عليه تنمو البلورات إلى الحجم المطلوب ثم تنقل إلى حوض أفقي مبرد لتكملة البلورة ثم تفصل البلورات عن المولاس ويكون لونها أسمرًا ونسبة السكروز في السكر الناتج تكون **97.8%** .

تصفية السكر الخام :

يصفى السكر الخام بخطوات وأول خطوة هي عملية الغسل وفيها تعامل البلورات مع شربات ثقيل (60-80° بريكس) لإزالة قلم المولاس الملتصق واحتمالية إذابة كمية قليلة جدًا من السكر ، وتتم العملية بالمزج بناقلة لولبية ثقيلة مزودة بخلاط قوي على شكل مراوح ثم يزال الشربات الناتج بواسطة الجهاز الطارد عن المركز .

ويرش كيك السكر بالماء فتسقط البلورات حيث تذاب في ماء حار . أما الشربات فقسم منه يخفف ويعاد استعماله سائلاً للمزج، أما الباقي فيخفف إلى **54**°م بريكس ويرسل إلى غرفة الفحم للترويق ويرشح ثم يضاف إلى محلول السكر الناتج من إذابة بلورات السكر من الماء الحار وتجرى عليها عملية تصفية ميكانيكية بإضافة تراب دياتومي وتضبط الـ **pH** ويرشح بالكبس .

ثم تجرى عملية تصفية كيميائية: إما بالترويق بالرغوة، أو بنظام الكربنة ، وفي عملية الترويق يعامل السائل بإمرار فقاعات هواء وتتم العملية عند درجة **65**° م . وعند الترويق يسخن حتى

يرتفع الزبد إلى السطح حاملاً فوسفات ثلاثي الكالسيوم الجيلاتينية وحابسة معها الشوائب .

وبعدها يرشح السائل إذا احتاج إلى ذلك ، أو يعرض إلى ترويق ميكانيكي إضافي ويرسل للقصر ، إن هذه العملية تقلل من المواد القاصرة بـ 25-45% . أما في نظام الكربنة فيمرر CO_2 إلى محلول السكر الذائب فيترسب على شكل كاربونات الكالسيوم .

وإن الراسب عند إزالته بالترشيح يزيل معه أكثر من 60% من مواد القصر . بعدها يزال اللون بالفحم المنشط ثم يرشح العصير الذي لا يحتوي على مواد غير قابلة للذوبان ، ولكنه يحتوي على شوائب ذاتية يمكن أن تزال بالفحم المنشط ، بعدها يبلور السكر في المحلول ويفصل بجهاز طارد عن المركز .

أنواع أخرى من السكر :

تضم هذه الأنواع اللاكتوز أو سكر الحليب الذي يصنع من قشطة الحليب والسوريتول الذي يصنع من هدرجة الديكستروز تحت ضغط باستعمال النيكل محفزًا أو بالاختزال بخلية إلكتروليتية .

النِّشا والنواتج التي لها علاقة به :

النِّشا له الصيغة $(C_6H_{10}O_5)_n$ وسلسلته تتكون من وحدات عددها 400-500 متكون من أجزاء متنوعة، يتكون النشا طبيعيًّا وهو أحد أكثر المواد الشائعة ، وهو المكون الرئيسي للغذاء ويستخدم في 300 صناعة أو أكثر .

ومنها الورق ، والأنسجة ، واللواصق ، ومبيدات الحشرات ، والأصباغ، والصابون ، والمتفجرات ، ومشتقات الديكسترين ، ونتروالنشا ،

وسكر الذرة ، ولاصقات مقاومة للحرارة ، وأسترات السليلوز ، والأحماض الكاربوكسيلية من أكسدة الديكسترين وعوامل التبلل .

صناعة النشا والديكسترين والديكستروز من الذرة :

تتكون حبة الذرة كيميائيًّا من **11–20%** ماء مع المكونات الآتية: رطوبة **16%** ، ونشا **16%** ، وبروتين **9%** ، والبنتوزان **5.3%** ، وزيت **3.8%**، وألياف **2%** ، وسكر **1.6%** ، ورماد **1.3%** .

وفي البداية تنظف الذرة من الشوائب بواسطة الغربال وهواء مضغوط والمغناطيس الكهربائي ، بعدها تنقع لمدة يومين في ماء حار دائر **115–125°** يحتوي على **0.1–0.3%** SO_2 لمنع التخمر خلال فترة النقع، وذلك في آنية قمعية مصنوعة من الخشب وكبيرة ، أو أجهزة فولاذية .

إن هذه العملية تعمل على تلين المادة الغروية وانفتاح القشرة ، وكذلك فإن ماء الفقع به الأملاح والكاربوهيدرات القابلة للذوبان والبروتينات . أما البذور المنحلة فإنها تتعرض إلى الاحتكاك بين طبقتين من الفولاذ واحدة متحركة، والأخرى ثابتة فتعمل على نزع القشر من غير أن يكسر اللب .

ويفصل اللب عن القشرة بواسطة الماء، وتسمى هذه العملية بفصل اللب، ثم تجرى على اللب عملية استخلاص بالمذيب ، والباقي من حبة

الذرة هو النشا ومادة غروية وألياف سليلوزية ، ثم يفصل النشا عن المادة الغروية .

المـــولاس :

تعني كلمة المولاس بالفرنسية عسل السكر ، أو الدبس ، وهي مشتقة من كلمة لاتينية تعني الناتج النهائي من عصير السكر بعد استخلاص البلورات ، ويكون **4%** من البنجر أي **2%** من السكر الناتج .

والمولاس مزيج من السكروز والمكونات غير السكرية العضوية وغير العضوية والماء ، ويقدر السكر بحوالي **50%** ، أما أسباب تكونه فهي عبارة عن انخفاض سرعة التبلور . وتأثير المكونات غير السكرية على قابلية ذوبان السكروز .

استخلاص السكر من المولاس :

يتم استخلاص السكر من المولاس : إما بإزالة المواد غير السكرية، ثم استخلاص السكر بالتنافذ، أو تحويل السكر إلى سكرات الكالسيوم، أو السترانتيوم، أو الباريوم غير الذائبة، ثم استعادة السكروز بتفكهها، أو استعمال عمليات التحليل الكهربائي، أو التبادل الأيوني والإذابة في الكحول .

طريقـــة السكـــرات :

أ- طريقة الكلس (أو طريقة ستيفن):

يعامل في هذه الطريقة المولاس مع الماء بحيث يصبح تركيز المولاس **10-12%** ثم تضاف إليه النورة **CaO** فتتكون

سكرات الكالسيوم الأحادية الذائبة .

وبالتسخين تتحول إلى سكرات الكالسيوم الثلاثية غير الذائبة التي تفصل بالترشيح ، ثم تكرر العملية من 20-25 مرة وتجمع سكرات الكالسيوم الثلاثية وتجرى عليها عملية الترويق فنحصل على محلول السكروز .

ب- طريقة السترونتيوم:

يُعامل محلول المولاس الساخن مع هيدروكسيد السترونتيوم $Sr(OH)_2.8H_2O$ فيتكون سكرات السترونتيوم الثنائي على شكل راسب يفصل بالترشيح، ثم يضاف الماء البارد (0-5°م) حتى يتفكك إلى محلول السكر وبلورات هيدروكسيد السترونتيوم، ثم تفصل البلورات بالجهاز الطارد عن المركز ، أما محلول السكر فيرسل إلى وحدة التبخير والطبخ للحصول على السكر .

جـ - طريقة الباريوم (طريقة باريت):

تشبه طريقة السترونتيوم ، وذلك بمعاملة محلول المولاس مع هيدروكسيد الباريوم الأحادي ، وهي تقاوم البرودة والسخونة ، والعصير الناتج أكثر نقاوة من طريقة ستيفن **85%** ، بينما طريقة الباريوم **95%** .

كما أن هناك طرقًا أخرى، منها: طريقة المبادلات الأيونية ، وكذلك طريقة المذيبات باستخدام حامض الخليك أو الكحولات الأليفاتية ، مثل مثيل وأثيل وبروبيل وبيوتيل الكحول .

كذلك يستفاد من المولاس صـــناعيًّا فـــي إنتـــاج مـــواد كيمياويـــة، أو غذائية . علاوة على فصل المكونات غير العضوية لأن المولاس يحوي علـــى 10-12% من الرماد (K_2O%) وهي تقابل 4% من البنجر ، ولذلك يعد مصدرًا لأوكسيد البوتاسيوم 2 طن / 1000 طن بنجر .

* * *

"الأسئلة"

1- تكلم بالتفصيل عن كل من قصب السكر والبنجر السكري والسكروز.

2- وضح بالتفصيل صناعة السكر من البنجر مبيناً المراحل المختلفة مع الاستعانة بالمعادلات .

3- اشرح شرحًا وافيًا عملية استخلاص السكر من البنجر بالتنافذ .

4- بين بالمعادلات والشرح والتحليل عملية تنقية العصير .

5- اشرح شرحًا وافيًا عملية صناعة السكر من قصب السكر .

6- تكلم عن تصفية السكر الخام. موضحًا الخطوات المختلفة .

7- وضح بالتفصيل صناعة النشا والديكسترين والديكستروز من الذرة .

8- تكلم عن المولاس وكيفية استخلاص السكر من المولاس .

* * *

الباب الرابع

صناعة الألبان

مقدمـــــــة :

نعلم أن صناعة الألبان من أهم المـصادر الغذائيـة للإنـسان فـضلاً عن أنه مصدر مهم لسكر اللاكتوز الذي يحتاجه الدماغ ، ثـم صـناعة سـكر الطعام من البنجر وقصب السكر؛ لأنها تشكل **13%** من الطاقة التـي يحتاجهـا الإنسان ، يليها الصناعات الغذائية الحديثة .

ومن أهم الصناعات الغذائية صناعة الحليب الـصناعي، والبروتينـات النسيجية، ومنتجات الألبان الصلبة ، والصناعات التخميرية؛ لأن هذه الصناعات تعتمد على الكائنات الدقيقة ومطبقة بكامل طاقتها من الإنسان، وتعتمـد علـى الأساس من المعرفة نفسها .

الحليـــــب :

يعد الحليب من أهم المصادر الغذائية في تغذية الإنسان ، وقـد عرفـه الإنسان قبل آلاف السنين . كما أن التطور في صناعة الألبان بدأ فـي نهايـة القرن الماضي، وزاد التطور التكنولوجي بعد التقدم الكبير في طـرق التبريـد ووسائل النقل والتبادل الحراري .

ونجد أن معرفة تركيب الحليب يساعد في صناعة الألبان، وكذلك يجب معرفة التعاريف الاقتصادية للحليب ؛ فالحليب هو: الإفراز اللبني الطازج بعـد

عملية الحلب لبقرة واحدة، أو أكثر من الأبقار السليمة ، وباستثناء الحامل في فترة ما بين 5 أيام قبل الولادة و15 يومًا بعد الولادة .

ومن الناحية البايولوجية . فهو الإفراز للغدد اللبنية لإناث الحيوانات اللبونة لغرض تغذية صغارها ، أما التعريف الفيزيوكيمياوي . فالحليب عبارة عن محلول مائي لبعض الأملاح وسكر اللاكتوز، وتنتشر فيه المركبات الدهنية بصورة مستحلبة، كما تنتشر فيه البروتينات وفوسفات الكالسيوم بصورة غروية.

إن تباين تركيب الحليب سببه عدة عوامل منها: نوع الحيوان، مثل البقر يختلف عن الماعز والغنم، والاختلافات بين السلالات المختلفة لنوع واحد من الحيوان مثل: الأبقار، وكذلك الاختلاف ضمن السلالة الواحدة، وفي طبيعة تغذيتها واختلاف فصول السنة، وتأثير درجات الحرارة، وعمر الحيوان، ومرحلة الحلب (أي كون الحيوان حامل أو بعد الحمل) .

وكذلك تؤثر الحالات المرضية كالتهاب الضرع ، كل هذه العوامل تؤثر على تركيب الحليب أثناء عملية الحلب؛ أما العوامل التي تؤثر عليه بعد الحلب فهي تأثير طريقة وفترات الحلب ،وكذلك اختلافات في طرق التحليل المختلفة نفسها .

الحليب ومكوناته :

يتميز الحليب بلون أبيض مزرق إلى أصفر ذهبي ويعتبر الحليب شفاف عند وجوده على شكل طبقات رقيقة ومعتم عند وجوده على شكل طبقات سميكة وسبب اللون الأبيض انعكاس الضوء بواسطة بروتينات الكازابين في الدهن أما الأصفر فوجود صبغة الرايبوفيلافين . وطعم الحليب مميز، ويكون قليل الحلاوة وله رائحة خاصة مميزة وتفاعله يكون حامضيًا عندما يكون طازجًا .

وتقدر على شكل حامض لاكتيــك ، **0.14-0.18%** و **pH = 6.3-6.7** وهذه الحموضة سببها البروتينات، وأمـــلاح الفوســفور الحامــضية، وأمـــلاح السترات و CO_2 ، وتسمى الحموضة الطبيعية . والوزن النوعي **1.032** عنــد **15.5**°م ومعدل درجة الانجماد – **0.539**°م ودرجة الغليان **100.17**°م .

ونجد أن معرفة تركيب الحليــب مهــم جــدًا بالنــسبة للعــاملين فــي هذه الصناعة حتى يتمكنوا من الــسيطرة علـــى خطــوات الإنتــاج وتحــسين نوعيته . وتبَّين أن أهم مكونات الحليب هي : الماء والــدهون وكــذلك مـــواد مستحلبة . والبروتينات وهي مجموعة من الكـــازابين ومجموعـــة بروتينـــات الشرش **Whey** حيث توجد مـــواد غرويـــة . وســـكر الحليــب (اللاكتـــوز) (جلوكوز وجالاكتوز) والأملاح غير العضوية مثل: السترات ، والفيتامينات، والأنزيمات، والأصباغ، والغازات، ومركبات أخرى .

1- الدهـــــــون :

إن دهن الحليب يحتوي على عدد كبير من الأحماض الدهنية متحدة مع الجليسرول ويحتوي على الكوليسترول والكاروتين والفوسفوليبدات وآثار مـــن الأحماض الدهنية الحرة وفيتامين **A** و **D** و **E** و **K** .

إن معظم دهن الحليب هو نوع من الجليسيريدات الثلاثية أما الأحاديـــة والثنائية فتوجد بنسبة أقل من **0.5%** ويوجد دهن الحليب على شـــكل حبيبـــات صغيرة وفي الحالة السائلة غالبًا .

وعلى الرغم من وجود حبيبات الدهن مستقلة عن بعضها الــبعض، إلا إنها تحت ظروف معينة تميل إلى التجمع . إن هذه الظاهرة ضرورية لتكـــوين

القشطة، لأن الحبيبات المتجمعة تطفو فوق سطح الحليب ، أما سبب تلاصـــقها فهو مادة الأكلويتين أحد بروتينات الشرش .

2- بروتينات الحليب :

إن جزيئة البروتينات هي مركبات عضوية كبيرة علاوة على تكونها من C و H و O و N فالكثير منها يحتوي على S وقليل منها يحتـــوي علـــى P ونادرًا ما تحتوي على Fe و Cu و Zn . ومن هذه البروتينات :

أ- بروتينات الكازابين (الكازابينات):

وهـــي مجموعـــة البروتينـــات الفوســـفورية التـــي تترســـب عنـــد pH 4.6-4.7 ودرجـــة 20°م ونـــسبتها 80% مـــن مجمـــوع بـــروتين الحليب، ويمكن فصلها بجهاز الطرد المركـــزي وتحتـــوي كميـــات ملحوظـــة من Ca و P وقليل من Mg والسترات .

وكذلك يمكن فصلها عند pH 4.6-4.7 للأغراض المعملية والصناعية لتحضير الكازابينات الكلية – وهي الطريقة المتبعة لصناعة جـــبن الكـــونج أي الجبن الخالي من الدهن وفي هذه الطريقة ونتيجة ارتفاع حموضة الوسط يذوب Ca و P المرتبط بالكازابينات تدريجيًا وعند نقطة تعادلـــه الكهربائيـــة تكـــون الكائنات حرة .

إن الراسب المتكون هو الكازابينات الخام والذي يمكن أن ينقى بغـــسله وإعادة ذوبانه أو انتشاره وترسيبه مرة أخرى . كذلك يمكن تحضير الكازابينات بوساطة التخثر الأنزيمي (الرنين) حيث يتحول الكازابين إلى الباراكازابين ثم يترسب بوجود أيونات الكالسيوم وتستعمل هذه الطريقة لصناعة الأجبان .

يذوب أحد مكونات الكازابينات في محلول 50% كحول ويحتوي على كمية قليلة من الفوسفور سمي جاماكازابين . ومن استخدام الألكتروفورسس تبين أن الكازابين يتكون من ألفا وبيتا وجاما كازابين .

كذلك تبين أن قسمًا من الكازابين غير حساس لـ Ca^{++} سمي بالكابا كازابين **(K-Casein)** وله دور أساسي في إثبات حبيبات الكازابين أما المتبقي فهو ألفا كازابين أي الحساس لأيونات الكالسيوم .

إن بروتين الكازابين يوجد في المحلول بحالة توازن وعلى شكل معقد بين أنواع الألفا كازابين الحساس لأيونات الكالسيوم والبيتا والجاماكازابين ، حيث يوجد ألفا كازابين الحساس Ca^{++} مع الكابا كازابين بنسبة وزنية **1:4** .

وهذا هو سبب استقرار حبيبات الكازابين وجزئيًا إلى السترات وفوسفات الكالسيوم الغروية، ولذلك فإن تحطيم الكابا كازابين يؤدي إلى ترسيب ليس فقط ألفا كازابين، ولكن جميع الكازابينات بصورة عامة .

إن الكازابينات عبارة عن مايسلات لهذه البروتينات الفوسفورية غير المتجانسة ، وهي تتخثر بإنزيم الرنين والإنزيمات المشابهة وبوساطة الأحماض وتشكل المادة الرئيسية في صناعة الجبن . والكازابينات لا تتأثر بالحرارة المستعملة في البسترة ولكن بالأملاح .

إن ألفا كازابين الحساس لـ Ca^{++} هو البروتين الرئيسي **(45-55%)** يحتوي على تسع ذرات من الفوسفور وهو بروتين غير متجانس وهو حساس لـ Ca^{++} ولا يتأثر بأنزيم الرنين ويعمل الكابا كازابين على حفظ هذا البروتين ضد الترسيب ، بينما البيتا كازابين نسبته **25-35%** ويحتوي على **P(4-5)** وهو أيضًا حساس لـ Ca^{++} عند درجة حرارة أعلى من **15**°م .

والكابا كازابين يشكل 8-15% وهو البروتين الوحيد الذي يحتوي على مجاميع الداي سلفايد ويتأثر بأنزيم الرنين .

ب- بروتينات الشرش :

وهي مجموعة البروتينات التي تبقي في الشرش بعد فـصل الكـازابين بالأحماض أو الأنزيمات وتمثل 20% من مجموع بروتينات الحليب . وهـي لا تتأثر بالأحماض أو الأنزيمات، ولكن تتأثر بالحرارة ولها علاقة بتكوين القشطة لذا فإن أية معاملة حرارية تؤدي إلى تغير صفات هذه البروتينات سوف تـؤدي إلى نتائج عكسية فيما يخص تكوين القشطة .

ومن بروتينات الـشرش البيتـا لاكتـو جلوبيـولين وهـو المـسئول عن تطور الطعم المطبوخ في الحليب المعامل حراريًا، وهناك خمسة أنواع منه هي: (A و B و C و D و Dr) (Dr يحتوي كاربوهيدرات) والبقية تختلف في الأحماض الأمينية .

وإن هذه البروتينات تتفاعل مع بروتينات الكـازابين فتـسبب تـأخير في عملية التخثر بواسطة أنزيم الرنين . والألف الأكتوالبومين ويوجد على شكل A و B وهو المسئول عن عملية تكوين اللاكتوز فهو يوجد فـي كـل حليـب يحتوي على كمية ملحوظة من هذا السكر .

ونجد أن بروتين والبومين البلازما يشكل 1% وتكون نسبته أعلى عنـد الولادة وهو مشابه لبروتين مصل الدم ، وبروتينات المناعة : وهي تحمي الوليد مـن الأحيـاء المجهريـة المرضـية عنـد الـولادة ويحتـوي اللبـأ من 50-70% من بروتينات لبأ الأبقار وهي أربعة أنواع .

وهذه الأنواع هي بروتينات البروتيوز- ببتون تشكل 2-6% وهي بروتينات مركبة لا تتأثر بالحرارة بل بالأحماض، أي تذوب وعند رفع درجة حموضة الحليب تتوزع بين الكازابينات والشرش وهي أربعة مكونات .

3- المركبات النتروجينية غير البروتينية :

وتشمل الفيتامينات والأحماض الأمينية الحرة وحامض اليوريك والكاراتين والكارياتنين واليوريا والأمونيا ، وتشكل كلها 5% وتزداد نسبتها في الحالة المرضية ونتيجة تأثير الأنزيمات المحللة للبروتينات وليس لمعاملات البسترة تأثير عليها .

4- سكر الحليب (اللاكتوز) :

هو سكر ثنائي يتكون من جلوكوز وجالاكتوز، والحليب المصدر الطبيعي لهذا السكر ونسبته **4.5-5%** ويؤثر بشكل كبير في ثبات الضغط الأسموزي ودرجتي الغليان والتجمد ويصنع من الشرش وهذا التصنيع يسهم في التخلص من الكثير من المشكلات الصحية والتلوث .

صناعة سكر الحليب :

يفضل الشرش الناتج عن التحميض بحامض **HCl** عن **H_2SO_4** لاحتوائه على مركبات الكبريت مسببًا تعكير لمحلول اللاكتوز . وأما بالنسبة لشرش صناعة الألبان فبالرغم من تحلل الكثير من هذا السكر بفعل عمليات التخمير ، يعتبر شرش الأجبان الحلوة المصدر الرئيسي لصناعة هذا السكر .

يسخن الشرش لدرجة الغليان ثم يضاف إليه ماء الكلس للوصول إلى **pH = 6.2** ، وذلك لفصل معظم البروتينات والمواد المعدنية ، ثم يؤخذ السائل الرائق ويبخر لرفع نسبة المواد الصلبة إلى **30%** ويرشح ثم تعاد عملية التبخير

إلى أن تصل نسبة 50% ويبلور في أواني ثم يبرد تدريجيًا مع المزج المستمر للإسراع في عملية التبلور .

ثم يفصل بجهاز طارد عن المركز ثم يذاب في ماء حار ويقصر بواسطة الفحم الحيواني ويرشح ، ثم يعامل مع محلول حامضي لإزالة ما بقى من المواد البروتينية والأملاح غير الذائبة ثم تجرى عملية البلورة والتجفيف.

واللاكتوز الناتج من هذه الطريقة هو ألفا – لاكتوز المائي الذي يذوب في الماء بنسبة 17.8% عند 25°م ، أما حلاوته فهي نصف حلاوة سكر السكروز ، أما البيتا فيحصل عليه عند عملية البلورة عند درجة أعلى من 93.5°م والتجفيف بالمجففات الأسطوانية ويكون حلاوته أعلى ويستعمل في صناعة أغذية الأطفال .

كما أن قلة ذوبان سكر الحليب في الماء وتكوينه محاليل مشبعة مهم في صناعة الألبان فعند تبريد هذه المحاليل أو عند إضافة السكروز، كما هو الحال في صناعة المثلجات اللبنية، والحليب المكثف المحلى قد ينفصل الحليب على شكل بلورات .

والحليب أكثر مقاومة للأحماض من بقية السكرات، ولكنه يتخمر بالبكتريا وهي مهمة في صناعة الزبد والجبن والمنتجات اللبنية والمتخمرة الأخرى .

ويساعد اللاكتوز في إعطاء الحليب طعمه المميز ويشكل 30% من طاقة الحليب التي تعطى للجسم ، ويعد المصدر الوحيد لسكر اللاكتوز الذي يدخل في تركيب المخ والأنسجة العصبية ، ويحتوي الحليب أيضًا على آثار من سكر الجلوكوز والجالاكتوز وعلى كميات قليلة من مركبات اللاكتوز مع مواد أخرى .

5- أمـــــلاح الحليــــــب :

هــــي أمــــلاح K , Ca_4 ، Cl ، P ، Na ، Mg ، S فـــضلاً عــــن كميــــات بــــسيطة مــــن Fe ، Cn ، Mn ، Zn ، I وآثـــــار من Pb, Ag, Co, Br, Al وغيرها، أما أهمية الأملاح من الناحية التــصنيعية فلبعضها أهمية مثل Ca^{++} له دور في عملية تخثر الحليب بواسطة أنزيم الرنين وكذلك معــادن Fe و Cu ، قــد تكــون مــسئولة عــن بعــض التغيــرات غير المرغوبة في منتجات الحليب .

وكذلك لزيادة كمية المــواد المــسئولة عــن الطعــم ، يــضاف قليــل من الأملاح إلى الحليب، وإن ســبب الطعــم للألبــان المتخمــرة هــو نــوع من المجهريات التي تؤثر على سترات الحليب ، وهناك بعض المعلومات عــن الحليب ، وهي إن غلي الحليب يعمل على عدم استفادة جــسم الإنــسان منــه بحدود **10-20%** .

وإن دعم الحليب بإضافة أملاح الحديد تــسبب نكهــة غيــر مقبولــة في الحليب ومنتجاته عــن طريــق أكــسدة الــدهون . ويعــد النحــاس مــن المعادن التي تسبب في إحداث النكهــة المؤكــسدة فــي الحليــب ومنتجاتــه . كذلك يتسبب في فقدان كمية كبيرة من حامض الأسكوربيك (فيتامين سي) في الحليب .

ويحتوي اللبأ علــى اليــود أكثــر مــن الحليــب الاعتيــادي بــثلاث مرات، كما أن كمية الكلور تكون عاليــة إلــى **0.3%** (الاعتيــادي **0.14%**) فـــي حالـــة الأبقـــار المـــصابة بالتهـــاب الـــضرع ويكـــون طعـــم الحليب مالحًا .

كما أن توازن أملاح الحليب ضروري في صناعة الألبان – صناعة الحليب المكثف مثلاً ، لذلك يضاف قليل من أملاح الأسترات والفوسفات ليساعد على ثبات المنتج أي يساعد البروتينات تجاه الحرارة والأحماض .

6- الفيتامينات :

إن درجة تأثر الفيتامينات عند تصنيع الحليب تختلف من فيتامين إلى آخر، وفيما يأتي بعض الأمثلة على ذلك التأثر فمثلاً يتأثر فيتامين **B** بالبسترة حيث يفقد من **10-20%** وأكثر في صناعة الحليب المكثف والمجفف . ويتأثر فيتامين B_2 أو **G** (الرابيوفيلافين) عند تعرض الحليب لضوء الشمس وقد يصل مقدار الفقدان إلى **80%** .

ويفقد بعض فيتامين B_6 عند تعرض الحليب للمعاملات الحرارية . بينما يفقد فيتامين **C** معظمه عند البسترة والتعقيم كما أن كمية هذا الفيتامين الطبيعي يميل إلى تشجيع النكهة، أما إضافته إلى الحليب فتجعل منه عاملاً مضاداً للأكسدة .

إن فيتامين **D** يتأثر بعضه عند تعرض الحليب لفترة طويلة إلى الضوء، وعند دعم الحليب بهذا الفيتامين أي تعريضه إلى الأشعة فوق البنفسجية ، إلا أن الطريقة الأخيرة تؤدي إلى إظهار، كما أن فيتامين **E** يتأكسد في الهواء بسرعة عند وجود دهون متزنخة أو أملاح الحديد .

ويتلف عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية ، ووجود كميات كبيرة دليل على غش الزبد بزيوت نباتية . أما فيتامين **K** فيتلف عند تعرضه لأشعة الشمس والقواعد .

7- الأنزيمات :

الأنزيمات لها أهمية من الناحية الغذائية إلا أنها مهمة من الناحية التصنيعية كذلك لما يمكن أن تحدثه من تغيرات . فمثلاً يفقد الأميليز فعاليته عند

تسخين الحليب لدرجة 45-60°م لمدة نصف ساعة ، ويوجد في اللبأ بنسبة عالية [فائدته يحلل النشا إلى سكر الجلوكوز] .

بينما يفقد الكاتليز فعاليته بسرعة عند تعرضه إلى درجة أعلى من 45°م ويصبح غير فعال عند 65°م . ويحتوي اللبأ على نسبة عالية منه وكذلك الحليب المأخوذ من الحيوانات المصابة بأمراض الضرع .

إن فائدة هذا الأنزيم للتخلص من H_2O_2 المضاف إلى الحليب لتحويله إلى O_2 وماء، كما أن أنزيم اللايبيز الذي يحلل المواد الدهنية ، وقد يسبب في إحداث الطعم المتزنخ في الحليب ومنتجاته . إن هذا الأنزيم تقل فعاليته عند 5°م ويتلف عند البسترة ، وكذلك تعززه أنواع من البكتريا والعفن فيسبب تزنخ الألبان ومنتجاته .

ولكن البسترة تقضي على مثل هذه الأحياء وتوقف من مشاكل التزنخ . إلا أن هذه العملية لا تكون ذات قيمة إذا كان التزنخ قد حدث فعلاً . والفوسفاتيز يحلل رابطة الأستر في بعض مركبات الفوسفور العضوية . ويتوقف عمل الفوسفاتيز القاعدي عند البسترة، أما الحامضي فبالتسخين عند 88°م لمدة نصف ساعة .

ويستفاد من هذه الظاهرة لمعرفة كفاءة عملية البسترة أو يستعيد هذا الأنزيم القاعدي نشاطه بعد 72 ساعة، ولاسيما الحليب المبستر بالطريقة السريعة **HTST** . وهناك أنزيمات أخرى .

الخواص الفيزيوكيميائية للحليب :

إن الطبيعة الفيزيائية معقدة جدًا للحليب فيعد الماء من الناحية الكيميائية بالطور المستمر، لأنه المكون الرئيسي ويحتوي على ثلاث حالات عامة حقيقية وغروية ومستحلب ، أما لونه فيتراوح ما بين الأبيض المزرق والأصفر الذهبي.

والحليب قليل الدهن يميل إلى الزرقة فاللون الأبيض نتيجة انعكاس الضوء على المواد العالقة، والأصفر بسبب وجود صبغة الكاروتين وله علاقة مع علف الحيوان فلون الزبد في الربيع والصيف لوجود علف أخضر يكون أصفرًا ذهبيًّا غامقًا وفي الشتاء أصفرًا فاتحًا أو أبيضًا .

أما من ناحية طعم الحليب فقليل الحلاوة وله رائحة مميزة ولكن يفقد طعمه بعد ساعات من عملية الحلب وإن النكهة سببها اللاكتوز، أما الكلوريد فيعطي نتيجة سلبية للنكهة وطعم مالح وإن هذه الظاهرة طبيعية عند نهاية الحلب أو عند مرض الضرع .

كذلك يتأثر طعم الحليب عند أكل الثوم والبصل قبل فترة الحلب بقليل، وكذلك عند رش المبيدات ووجود روائح كريهة في الإسطبل ، وعند خزنه في المجمدة التي تحتوي على فاكهة .

وذلك يعود إلي أنه يمتص هذه الروائح كذلك فإن وجود معادن الحديد والنحاس تؤدي إلى تكوين نكهة معدنية أو تسبب تغيرات في نكهته، أما الطعم المؤكسد فنتيجة لحدوث تفاعلات كيمياوية في الحليب ، أما الوزن النوعي للحليب فيتراوح بين **1.03-1.034** عند **15**°م .

التفاعل الكيميائي للحليب :

نجد أن تفاعل الحليب الطازج حامضي **pH = 6.4-6.8** واللبأ أكثر حامضية وتقدر حموضة الحليب بحامض اللاكتيك بعد معايرته مع محلول قاعدي مخفف باستعمال الفينولفثالين دليلاً ، ووجد أنها تساوي **0.16%** معدل عام ، ولا يرجع سبب التفاعل الحامضي إلى وجود حامض اللاكتيك فقط، ولكن

أيضًا إلى وجود البروتينات وأملاح الفوسفور الحامضية وأملاح السترات وCO_2 المذاب .

درجة تجمد الحليب ودرجة غليانه والحرارة النوعية :

إن درجة الحرارة النوعية للحليب هي **0.938** عند **15**°م . ودرجة تجمد الحليب –**55**°م وصفات الحليب المجمد أن طعمه بعد ذوبانه يشبه طعم الحليب المخفف بالماء، ولكن يمكن التخلص من هذه الظاهرة بإذابته بطريقة مناسبة ، أما درجة غليانه فهي **100.87**°م ولها أهمية في صناعة الحليب والمكثف والمبخر .

لزوجة الحليب :

تتراوح قيمتها بحدود **1.5-1.7** وهي أكثر من الماء نتيجة وجود المواد الصلبة ، وإن لزوجة جميع السوائل تظهر لزوجة أعلى عند انخفاض درجة الحرارة إلا أن الحليب يختلف عن بقية السوائل كون لزوجته تقل تحت ظروف معينة وتزداد تحت ظروف أخرى . فلزوجته تقل بالبسترة .

ولكن تزداد عند درجات حرارة أعلى لتلك التي تكون تحت ضغط . وتقل عند مزجه وخلطه لمدة طويلة ، كذلك فإن التعتيق والتحميض يزيد من اللزوجة بسبب الكازابين الذي يتميز بحبه للماء (هيدروفيلية) وليس للزوجة الحليب تأثير على تسويقه ، أما القشطة فلزوجتها مهمة، حيث تقدر من المستهلك بلزوجتها العالية حتى لو احتوى على النسبة نفسها من الدهن ؛ فالمستهلك يفضل ذات اللزوجة العالية .

إن القشطة المبسترة تبدو غير غنية، وتكون ذات لزوجة منخفضة ما لم تعتتق لفترة **12-38** ساعة تحت التبريد؛ لأن التعتيق يساعد على زيادة لزوجة القشطة ويجعلها سهلة الخفق ، أما حليب الخض الناتج

من عملية تصنيع قشطة مبسترة فيكــون أقــل لزوجــة مــن نظيــره النــاتج من تصنيع قشطة خام .

وفي صناعة المثلجات يعتق المزيج لمدة **12-48** ساعة علــى درجــة منخفضة لزيادة لزوجته والحصول على منتج ذي قوام ناعم . وفــي صــناعة الحليب المكثف والمبخر يجب أن يكون في لزوجة معينة للتخلص من كميــات كبيرة من الماء .

معامـــــل الانكســـــار :

وهو أعلى من الماء بقليل ويساوي **1.344-1.348** . إلا أنــه يــساوي معامل انكسار الماء والمواد الصلبة الموجودة فيه (أي الحليب) ولكن القيمــة غير دقيقة بسبب وجود الدهن، ولهذا يزال للحصول على دقة كبيرة .

الأحياء المجهرية في الحليب وتطهيره :

يحتوي الحليب على أحياء مجهرية غير مرضية تــدخل عــن طريــق فتحات الضرع وتنتقل إليه عند الحلب ، إلا أن مصادر التلوث التــي تــصاحب عملية الحليب والتصنيع تساعد في نقل أحياء مجهرية مرضــية، ولاســيما إذا كانت البقرة أو الحيوان مريضًا .

وبما أن الحليب مادة غذائية فيحتمــل أن يكــون وســطًا جيــدًا لنمــو المجهريات؛ ولذلك فإن الحليب يحتوي على مواد مانعة لنمو البكتريــا، مثــل: اللاكتين، ويوجد نوعان منه يسمى لاكتين **(1)** و **(2)** الأول في الحليب واللبــأ، والثاني في الحليب الطبيعي .

ويبقى تأثيره لمدة **24** ساعة في الحليب حديث الحلب وتحــت ظــروف التبريد . تشتمل الأحياء الموجودة في الحليب الطبيعي علــى بكتريــا وخمــائر وأعفان وفيروسات والركتسات وفيما يلي بعض الأمثلة :

1- المجموعات البايوكيميائية :

مثل البكتريا المنتجة للحامض مثل: حامض اللاكتيك، وحامض الستريك التي تنتجه عند درجة **20-30**°م أو أقل أو أكثر إلى **40**°م ، ومنهـا مرضيـة وغير مرضية .

2- الأحياء المنتجة للغازات :

نتيجة تخمر الكاربوهيدرات مثل السكر إلـى حـامض وينـتج CO_2 و H_2 ، وليست هذه الغازات مقصورة على الحليب، ولكن أيضًا على منتجاتـه من قشطة وألبان وغيرها .

3- الحليب اللزج (الخيطي) :

تسبب بعض أنواع البكتريا الملوثـة للحليـب عنـد درجـة **10-15**°م وانخفاض معدل الحموضة إلى إنتاج مواد مخاطية تجعل الحليب لزج القوام .

4- التحلل البروتيني والتجبن الحلو :

يحدث هذا التجبن عادة في الحليب المبستر والحليب المعقم وأحيانًا فـي الحليب الخام المحفوظ في درجات حرارة منخفضة نتيجة لتلـوث الأوانـي أو الأجهزة غير المعقمة ، وهذه الأنزيمات مشابهة لأنزيم الرنين الذي ينـتج مـن أحياء مجهرية .

5- تحلل الدهون :

تتحلل الدهون في الحليـب نتيجـة تلوثـه بأحيـاء مجهريـة، حيـث تفرز أنزيما يحولها إلى الكليسرول وأحمـاض عـضوية حـرة . إن وجـود الأحماض العضوية قصيرة السلسلة تـسبب فـي إنتـاج نكهـة حـادة غيـر مرغوبة وطعم متزنخ .

الصفات الميكروبيولوجية لمنتجات الحليب :

إن منتجـات الحليـب المكثفـة والمجففـة ، والحليـب المبخـر والمكثـف المحلـي، والـشرش المبخـر، وحليـب الخـض المكثـف، والحليب المحمض المبخر، والحليـب المجفـف، والحليـب المجمـد ؛ تكـون جيدة إذا كان الخام جيدًا ولا تسمح بالنمو البكتيـري لأنهـا مركـزة وكـذلك الحال بالمجففة، ولكن إذا وصلت الرطوبـة إلـى **8 %** فيحـصل تعفـن لهـا عند تعرضها للهواء .

1- المثلجات اللبنية :

عنـد حفـظ المنتجـات اللبنيـة مـدة طويلـة تـصاب بالبكتريـا المنتجة للحامض .

2- الزبـــد :

العيوب الناتجة فيه نتيجة اسـتعمال قـشطة متروكـة مـدة طويلـة، ولاسيما البكتريا المنتجة للحامض والغازات ثم بعض الأعفان .

3- الجبـــن :

وينتج التلف نتيجة لتلوث الحليب فيؤثر على قوام الجـبن ونكهتـه، أو التلوث في أثناء التصنيع فيكون مر الطعم، أو في المنتج النهائي فهناك احتمـال لنمو العفن في الجبن الطري عند تلوثه واحتمال نمو الخمائر .

إعداد الحليب من المزروعة واستلام الحليب :

يحصل على الحليب من الأبقار: إما بالحلب اليدوي، أو الميكانيكي، ثـم ينقل إما مباشرة بواسطة المنتج، أو بواسطة مجمعات إلى معامل الألبـان، ثـم تجرى عملية السيطرة النوعية على الحليب المستلم وتشمل :

أولاً : فحص تقدير الحموضة، وذلك بالمعايرة مقابل قاعدة باستعمال الفينولفثالين دليلاً .

ثانيًا : فحص الكحول وهي طريقة سريعة للغاية، وذلك بمزج حجمين متساويين من الحليب و68% كحول أثيل، فإذا تخثر أو تكتل الحليب فإنه يعد غير جيد ويرفض، ولكن هذا الفحص لا يعطي نتيجة صحيحة في حالة احتواء الحليب على البيومين، أو على نسبة عالية من الأملاح .

ثالثًا : فحص التخثر عند الغليان .

رابعًا : فحص غش الحليب بالماء وهو فحص الكثافة ، وهناك فحوصات حول تلوثه بالبكتريا ، وكذلك فحوصات حول نسبة الدهن والمواد غير الدهنية .

وبصورة عامة تُجرى على الحليب الفحوصات الآتية، وجميعها عن التلوث بالميكروبات وهي :

أ- فحص اختزال صيغة المثيلين الزرقاء .

ب- فحص عدد الأحياء المجهرية الكلية بواسطة الأطياف .

جـ - فحص عدد السبورات في الحليب .

إعداد الحليب ومعاملته في معمل الألبان :

بعد استلام الحليب في معامل الألبان يخزن في خزانات الحليب الخام الكبيرة المزودة بأجهزة خاصة لتحريكه حتى لا يطفو الدهن ، بعدها يرشح لفصل الشوائب ثم يصفى بواسطة مصفيات ميكانيكية مثل الأجهزة الطاردة .

وتستخدم الأجهزة الطاردة لفصل الشوائب التي كثافتها أعلى من الحليب مثل الشعر وخلايا الدم البيضاء والأتربة والتجمعات البكتيرية ، بعدها يتم تعديل نسب الدهن إلى **3%** حسب المواصفات العالمية .

فـــراز القشطـــــة :

وذلــك باســتعمال أجهــزة ميكانيكيــة مخروطيــة الــشكل تحتــوي علــى أقمـــاع تفــصل بعــضها عــن بعــض بمــسافة **0.5** ملــم، وتــدور بسرعة كبيرة جدًا حيــث ينفــصل الــدهن إلــى الــداخل، وحليــب الفــرز إلى الخارج .

الحليـــب المجنـــس :

هو الحليب المعامل بحيث يتسبب فــي تكــسير الحبيبــات الدهنيــة ، ويتم ذلــك بــإمرار الحليــب تحــت ضــغط عــال خــلال فتحــات ضــيقة جدًا ثم يبستر الحليب حتى لا يتزنخ .

المعاملات الحرارية للحليب :

1- البستـــرة :

هي عمليــة رفــع درجــة الحــرارة إلــى **62.8**°م ولفتــرة زمنيــة محددة **30** دقيقة حسب المواصفات العالمية، وهناك عدة طرائق للبسترة مثــل: طريقة الأحواض، والطريقة المستمرة، والطريقة السريعة .

2- تعقيم الحليب :

وذلك باستعمال طريقة أبراج التعقيم وهي طريقة مستمرة، حيث ترتفع درجة الحرارة في البرج الأول إلى **90**°م والثاني **70**°م والرابع **50**°م، وفتــرة التعقيم تستمر لساعة واحدة .

إن طعم الحليب المعقم يتصف بالطعم المطبوخ نتيجة لتغير بروتينـــات الشرش وتحرير مجاميع السلفهايدريل علاوة على تكون مركبات كبريتية طيارة، وكذلك تتأثر مكونات الحليب فلا يمكن صناعة الجـــبن منـــه؛ لأن **50%** مـــن بروتينات الشرش تتأثر .

وتتأثر جميع الأنزيمـــات، و **50%** مـــن فيتـــامين **C** ، و **90%** مـــن فيتامين B_{12} و **35%** من فيتـــامين B_1 ؛ أمـــا ســـكر الحليـــب فيتحـــول إلـــى جلوكوز وكالكتوز، أما فوسفات الكالـــسيوم فيقـــل ذوبانهـــا ، ويفقـــد الحليـــب جميع CO_2 بالتعقيم .

فرز الحليب وصناعة القشطة :

هو عملية تعـــريض الحليـــب لقـــوة الجاذبيـــة أو الطـــرد المركـــزي لغرض الحصول على القشطة أو الكريم وهي غنية بالمادة الدهنية، والآخر وهو حليب الفرز وهو غني بالمادة البروتينية والسكرية . إن نسبة الدهن في الكـــريم الناتج تتراوح بين **18-30%** دهن .

أما الكريم الذي يستعمل للخفق أو تغطية سطح الكيك فنسبة الدهن فيـــه **30-36%** والذي يستعمل في صناعة الزبد **40-45%** وهكذا .

طـــرق فـــرز الحليـــب :

1- **الفرز بالجاذبية الأرضية:** إما باستخدام أواني ضـــحلة، أو عميقـــة، أو تستخدم طريقة التخفيف بالماء .

2- **باستعمال الفرازات الميكانيكية:** حيث يوضع الحليب المراد فرزه فـــي حوض التجهيز عند درجة **32-38**°م ثم يشغل الجهاز فتتجمع القشطة بجانب المخروط، وهو أول خطوة وأهمها في الفصل المركزي للدهن،

وباستمرار العملية يتم الحصول على طبقتين: طبقة حليب الفرز وطبقة القشطة من غير أن يختلطا فيه .

صنـــــاعة الزبـــــد :

ويعرف الزبد بأنه منتج غذائي يصنع من الحليب أو القشطة أو الاثنـين معًا ويحتوي على **80%** دهن، وقد يضاف إليه الألوان والملح . ويصنع الزبـد إما بالطريقة القديمة باستعمال الظرف أو الشجوة ، الذي يـشبه القربـة حيـث يوضع فيها الحليب مع الماء البارد ويرج إلى الأمام والخلف حتى يتكون الزبـد واللبن الخض أو الشنينة . أو تستعمل الطريقة الحديثة باستعمال الخضاض .

وهناك أنواع مختلفة في الشكل والحجم وطريقة الرج وأولى الخطـوات هي البسترة للقشطة ثم الإنضاج بإضافة البادئ ، وذلك بإضافة الخميرة وتحـت سيطرة تامة للحصول على حموضة **0.2%** حامض لاكتيك ثم إضـافة المـادة الملونة (صبغة الأناتو المستخلصة من بذور شجرة الاناتو)، ويغسل الزبد بالماء إذا أريد تحسين قابلية حفظه، ويملح إذا أريد الحصول على زبد مالح .

صناعـــة المثلجـــات اللبنيـــة :

وهي منتجات ألبان وأغذية يدخل في تصنيعها الحليب ومنتجاته فـضلاً عن السكر ومـواد مثبتـة ومـستحلبة ومـواد منكهـة مثـل الآيـس كـريم والتي تحتوي على **8%** من دهن الحليب ، والحليـب المجمـد حيـث يحتـوي على **4%** دهن، ويحتوي علـى نـسبة أقـل مـن الـدهن ولكنـه محمـض وهناك منتجات لبنية خاصة .

صناعـــة الجبـــن :

الجبن هو المنتج المصنع من خثرة مستحصلة من الحليب الكامـل، أو حليب الفرز، أو المفروز جزئيًا، أو من حليب الزبد، أو من مزج بعض، أو كل

المنتجات المذكورة التي تنتج من استعمال أنزيم الرنين، أو حامض اللاكتيك، أو الخليك، ويمكن معاملة الخثرة حراريًّا، أو مايكروبايولوجيًّا، أو كيميائيًا للحصول على منتج بمواصفات ثابتة ومحددة .

ويتركب الجبن من المواد البروتينية والمواد الدهنية والماء . والأجبان الناتجة إما تكون طرية، أو نصف جافة، أو جافة حسب نسبة الرطوبة، أو حسب طريقة الإنضاج ، مثل الأجبان قوية النكهة أو الخفيفة، وتقسم إلى الأجبان المنضجة بالعفن أو البكتريا . ويمكن حدوث التجبن بالمنفحة أو أنزيم الرنين .

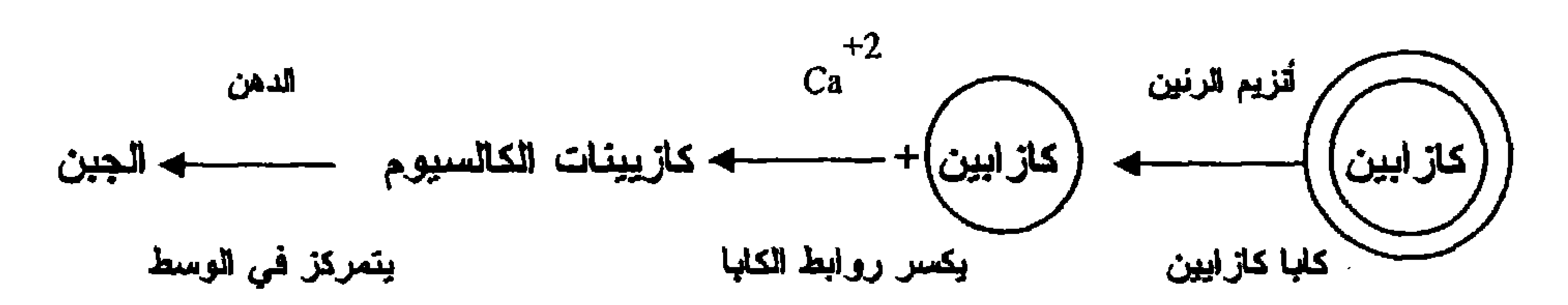
ومن المعروف أن كازابين اللبن يتكون من ثلاثة أجزاء ألفا وبيتا وجاما، وحيث إن ألفا كازابين يتكون من جزأين أيضًا؛ هما ألفا الحساس لايونات الكالسيوم، والكابا الحساس جدًّا لوجود أنزيم الرنين الذي يعمل على تكسير بعض الروابط فيه، بحيث يفقده مقدرته على حماية أجزاء الكازابين الأخرى الموجودة داخل خلية الكازابين نفسها، مما يجعلها في متناول أيونات الكالسيوم الحرة الموجودة في اللبن التي تسبب تجبنها .

أي تتجمع الحبيبات الكازانيية (المايسلات) بنظام معين وفي خطوات متتابعة لتكوين الخثرة، ومن خلال الارتباط الذي يحصل نتيجة وجود أيونات الكالسيوم في الوسط، ويزداد سمك هذه التجمعات في المركز بحيث تتجمع الحبيبات الدهنية في وسطها لينتج عنها التجبن الكلي، ولذا فإن عدم وجود الكالسيوم، أو انخفاض تركيزه لأي سبب كان يبطئ، أو يوقف عملية التجبن في الحليب .

إن تأثير الرنين على عملية تخثر الحليب تمر بمرحلتين وهما :

كابا كازابين ——— أنزيم الرنين ———> بارا – K – كازابين + glycomactropeptide

(يمنع ترسب الكازابينات) (غير ذائب) (ذائب)



وعلى ذلك وتحت الظروف هذه يبدأ ظهور زيادة في لزوجة الحليب وثقل في قوامه تنتهي بتجبنه، وعمومًا فالعوامل المؤثرة على عملية التجبن هي :

أولاً : الخواص الطبيعية والكيمياوية للحليب حيث إن ارتفاع نسب الكازابين تسرع من تجبنه، وزيادة أيونات الكالسيوم تساعد على سرعة تجبنه أيضًا .

ثانيًا : ظروف التجبن التي تحدد بنسبة الحموضة في الحليب ودرجة حرارته .

ثالثًا : المعاملة الحرارية المسبقة للحليب ، فالتسخين الشديد له يؤخر أو يمنع عملية التجبن حسب شدة المعاملة الحرارية .

والأجبان المنتجة بالحامض وبالنسبة لميكانيكية التجبن الحامضي فأساسها معادلة الشحنات السالبة الموجودة على سطح الكازابين بواسطة الحامض، وحتى إذا وصلت إلى نقطة تعادل الشحنات الكهربائية للكازابين وهي عند **pH = 4.6** في الحليب فإن الكازابين يترسب تمامًا .

صناعة متخمرات الحليب :

وهي تلك المنتجات التي تعتمد في صناعتها على نسبة أحياء مجهرية معينة تستهلك المواد السكرية في الحليب وتحولها إلى حامض اللاكتيك ، كما أن أنواع المتخمرات تعتمد على نوع المادة الأولية المستعملة في الصناعة مثل: الحليب الكامل، والمفرز جزئيًّا، والكريم الخفيف .

طريقة صناعة اللبن :

الطريقة المتبعة حاليًا أو سابقًا أن يغلي الحليب لرفع نسبة المواد الصلبة وتحسين قوامه، أما اليوم فيضاف حليب جاف بنسبة **20%** ،وفيما يلي خطوات صناعته :

1- فحص الحليب من ناحية الطعم والرائحة وتعديل نسبة الدهن فيه إلى **3%** .

2- تحسين قوام الحليب بإضافة حليب جاف تصل نسبته إلى **12%** .

3- تجنيس الحليب وذلك بتسخينه إلى درجة **63**°م وتحت ضغط **35-205** كجم / سم^2 لأجل تكسير حبيبات الدهن .

4- بسترة الحليب إما عند **82**°م لمدة ساعة، أو **90**°م لمدة **25** ثانية .

5- إضافة الخميرة بنسبة **2-3%** بعد تبريد الحليب إلى **45**°م .

6- التعبئة حيث يعبأ اللبن بعد $\frac{1}{2}$ ساعة من إضافة الخميرة .

7- الحضن ويتم عند درجة **42**°م (**3-4** ساعة) .

8- التبريد على درجة (**1-2**°م) .

* * *

"الأسئلة"

1- تكلم بالتفصيل عن الحليب ومكوناته .

2- اكتب مذكرات وافية عن كل مما يأتي :

أ- الدهون . ب- بروتينات الحليب .

ج- بروتينات الشرس . د- بروتينات الكازبين .

هـ-المركبات النيتروجينية غير البروتينية .

و- سكر الحليب .

3- اشرح شرحًا وافيًا صناعة سكر الحليب .

4- تكلم بإيضاح عن أملاح الحليب .

5- اشرح شرحًا وافيًا كل مما يأتي :

أ- الفيتامينات . ب- الإنزيمات .

6- وضح ما هي الخواص الفيزيوكيميائية للحليب .

7- تكلم بالتفصيل عن الآتي :

أ- التفاعل الكيميائي للحليب .

ب- درجة تجمد الحليب وغليانه .

ج- لزوجة الحليب .

د- الأحياء المجهرية في الحليب .

8- " تشتمل الأصباء الموجودة في الحليب الطبيعي علي بكتريا وخمائر وأعفان وفيروسات " . اشرح هذه العبارة شرحًا وافيًا .

9- بين بالشرح الصفات الميكروبيولوجية لمنتجات الحليب .

* * *

الباب الخامس

الصناعات الغذائية الحديثة

مقدمـــــــة :

أسهمت الكيمياء بقسط وافر في تأمين حاجيات الإنسان في توفير المواد الغذائية له ، وجعل بعضها أكثر فائدة – كإنتاج الفيتامينات مثل فيتامين D الذي يستخدم لأكثر من 30 سنة في صناعة الألبان ، وإضافة فيتامين C إلى عصير الفواكه والخضروات لزيادة القيمة الغذائية له .

وتنتج الصناعات الكيميائية عددًا من الأحماض الأمينية لاستخدامها في تعديل القيم الغذائية، مثل: اللايسين الذي يضاف إلى منتجات الحبوب لافتقارها إليه ، وكذلك إضافة ميثايونين إلى البروتين المنتج من النفط ليشبه بروتين السمك الجاف .

وتعد الصناعات المعتمدة على الأحياء المجهرية في إنتاج البروتين من المركبات الهيدروكاربونية من الصناعات المهمة؛ لأنها تؤدي إلى زيادة البروتين الحيواني ، ويمكن أن يكون هذا البروتين صالحًا للإنسان مباشرة إذا وجدت طرق أكثر تقدمًا .

وإن البروتين الناتج من فضلات نباتية؛ كاستعمال المواد السليلوزية مشابهة لبروتين الحليب وهي عالية القيمة الغذائية ولها مستقبل جيد عند إضافتها إلى الخبز ومنتجاته . وإليك بعض الصناعات الحديثة .

1- الحليب الصناعي :

يصنع في اليابان وبعض دول العالم الأخرى والقيمة الغذائية لهذا الحليب عالية ، وهو يشبه الحليب العادي ويحضر صناعيًا من نقع فول الصويا بالماء ، بعدها تفصل عن ماء النقع ، بعد فصلها تسحق بالماء بنسبة **1:1** (ماء : فول) ويطبخ الخليط لمدة **10-15** دقيقة بدرجة **100**°م .

إن هذه العملية تؤدي إلى استخلاص **5%** من البروتين والدهن بواسطة هذا الماء ، ويضاف إليه الفيتامينات مثل ستين ومثايونين وسكر، ويصبح الحليب بذلك ذا قيمة غذائية عالية وقد يجفف لإنتاج مسحوق الحليب الصناعي .

2- البروتينات النسيجية :

وتسمى بذلك لأنها تصنع من ألياف مشابهة لتلك المستعملة في الصناعات النسيجية . وتشمل الأغذية المصنعة من البروتين النباتي ، التي تحضر بحيث تشبه في قوامها ولونها ونكهتها اللحوم أو الأجبان ، كما أنها تبقى محافظة على صفاتها حتى بعد الطبخ .

ويحضر البروتين من فول الصويا، والفول السوداني، وبروتين الذرة والبقوليات ، وقد تستعمل بروتينات من مصادر أخرى حيث تأخذ البذور وتنظف ثم تكسر لإزالة قشرتها ، واستخلاص زيوتها إن كانت بذورًا زيتية كفول الصويا والفول والعصفر والسمسم .

بعدها تطبخ البذور بالبخار حتى يتصلب البروتين ثم تحمص وتبرد وتستخلص محتوياتها السكرية بالماء ويبقى البروتين الخام

(أكثـــر مـــن 70% بـــروتين) الـــذي يمكـــن أن ينقـــى إلـــى أكثـــر من ذلك .

وتحضر الألياف البروتينية بإذابـــة البـــروتين وجعلـــه علـــى شـــكل مادة غروية في محلول قلوي، ثـــم يـــضغط البـــروتين مـــن ثقـــوب ضـــيقة لإنتاج الأليـــاف بأقطـــار قـــد تـــصل 20 ميكرونـــا وهـــي عمليـــة شـــبيهة بصناعة ألياف النايلون .

ثم تغطس الألياف بعد سحبها في محلول ملحي **0.5-1%** ملح مع قليـــل من الحامض (**pH = 5.6-6.4**) لإعطاء الصلابة المطلوبة للخيوط . وتجمع الخيـــوط علـــى شـــكل كتـــل شـــبيهة بتركيـــب العـــضلات اللحميـــة وتلصق الألياف ببعضها بإضافة مواد لاصقة مثل النشا والديكسترين والبروتين والصموغ .

ويتم ذلك برش مساحيق المواد اللاصقة ، أو يعمل محلول منها تغطس فيها الألياف، ويضاف إلى اللحوم مواد في نهاية العملية لإعطاء تركيب اللحـــم منها الألوان ومقدار من الدهن (دهن حيواني) ومواد منكهة ونسبة من الملـــح وقد يضاف مسحوق الحليب والتوابل .

وقد يضاف بياض البيض لبعض اللحوم المصنعة ، أما عندما تحـــضر هذه اللحوم من بقايا البذور كعباد الشمس والسمسم فإن القيمة الغذائية لبـــروتين الزيوت يتم تحسينها بإضافة بروتينات البقوليات لعدم احتواء الزيـــوت النباتيـــة على اللايسين .

وتبين أن القيمة الغذائية لها قريبة من البروتين الحيـــواني، ورخيـــصة الثمن، ولا تحتاج إلى تجميد مثل اللحم عند حفظها، وتضاف إلـــى الباســـطرمة (الصوصج) بنسبة **25%** .

3- منتجات الألبان الصلبة :

إن البروتين الحاصل مــن البقوليـــات غيـــر كـــاف، ولهـــذا اتجهـــت الأنظـــار إلـــى بـــروتين الأوراق النباتيـــة ، ويـــصنع هـــذا البـــروتين مـــن الأوراق ويضاف إلى أغذية مختلفة ، إلا أنه لـــم يكـــن مرغوبًـــا بـــه بـــسبب لونه الأخضر في المنتجات الصناعية ، ولكن تم التغلب علـــى هـــذه المـــشكلة بتحويله إلى بروتين أبيض اللون .

وهناك نوع آخر من البروتين يسمى بروتين وحيد الخلية وهو يحـــضر من النفط والسليلوز باستخدام البكتريا والخمائر والأعفان والطحالب لإنتاج علف الحيوانات .

4- الصناعات التخميرية :

يعد استخدام الكائنات الدقيقة لتحويل مادة إلى أخرى علمًا يستحق دائمًا الدراسة من قبل الإنسان فهو يصلح مجالاً للتطبيق بكامل طاقته للاستفادة منـــه في إنتاج أو صناعة مواد متنوعة تعتمد في صناعتها على الأحياء الدقيقة .

ومن أول هذه الصناعات التي عرفها الإنسان صناعة الكحول ، وحديثًا الأســـيتون، والبيوتـــانول، وحـــامض الخليـــك ، وحـــامض اللاكتيـــك (اللبنيك) ، وحـــامض الـــستريك (الليمونيـــك)، والمـــضادات الحيويـــة ، والبروتينات ، والأنزيمات ، وغيرها .

وإن هذه الصناعات تعتمد على الأساس نفسه مـــن المعرفـــة ، وذلـــك بتحضير وسط ملائم لتكاثر هذه الكائنات، بعدها تقوم بتحضير المادة المطلوبة، ثم فصلها وتنقيتها أو الاستفادة منها مباشرة .

ونجد أن الكائنات الدقيقة التي تستخدم في هذه الصناعات تشمل الخمائر والبكتريـــا وحيـــدة الخليـــة ، والخمـــائر لهـــا أشـــكال بيـــضوية غيـــر

منتظمة ، وتتكاثر بالبراعم والبكتريا أصغر منها ومتعددة الأشكال ، وأكثرها لها شكل عضوي ، وتتكاثر بالانشطار . والعفن خويطات متعددة الخلايا تزداد بالنمو الإنباتي للخويط .

إن تكاثر هذه الكائنات سريع جدًّا بحيث يقاس بالدقائق ، وإليك أمثلة على الاستفادة منها في تحضير الطعام والغذاء مثل الخبز (تستعمل الخمائر) ، الجبن (العفن أو البكتريا) والخل (بكتريا وخمائر)، والشاي (بكتريا) ، والقهوة (عفن) ، والكوكا (بكتريا وخمائر) .

ومنها أيضًا الطرشي (بكتريا وخمائر) ، الزيتون (بكتريا) ، والزبد (خمائر) والتبغ وفيتامين A (بكتريا) ، رايبوفلافين (بكتريا وخمائر) وبالنسبة للمضادات الحيوية فمثلاً البنسلين (عفن) ، وتيرامايسين (عفن) والهرمونات والأنزيمات (خمائر) ، صناعة الكحول (خمائر) ، CO_2 (خمائر) .

5- الخمائر :

الخمائر عبارة عن فطريات وحيدة الخلية وقد تكون مفيدة أو ضارة في الأغذية فهي تستخدم في صناعة الخبز، أو الكحول والخل وإنتاج بعض أنواع الجبن والفيتامينات والعطور وإنتاج البروتين من مخلفات الصناعات الغذائية ومن النفط . أما الضارة فهي تفسد عصير الفاكهة والعسل واللحوم والألبان ومنتجاته .

وتتكاثر الخمائر قسم منها بالتبرعم، والقسم الآخر بالسبورات ولهذا تقسم الخمائر حسب تكاثرها إلى مجموعتين، والمجموعة الأخيرة تسمى بالخمائر الحقيقية ، ومعظمها لها أهمية صناعية ، وتشتمل على الخمائر التي تستخدم في إنتاج الدهون وأنواع منها تنتج أنزيمات تحلل النشا .

وهناك بعض الأنواع تنمو على الفاكهة وتعفنها ، وخمائر هي من أهـم الخمائر بالنسبة للصناعات الغذائية، ولاسيما النوع الذي يستخدم فـي صـناعة الخبز وإنتاج أنزيم الانقلاب الذي يستخدم في صناعة الحلويـات وفـي إنتـاج الكحول والجليسرين وبعض الألبان المتخمرة .

وهناك أنواع تابعة لهذه الخمائر يمكنها العيش في المحاليل السكرية ذات التركيز العالي فتؤدي إلى فساد الأغذية السكرية والفواكـه المجففـة . وهنـاك خمائر يمكنها العيش في التراكيز العالية من السكر، ولهذا تفسد الأغذية السكرية كالعسل والدبس والعصائر المركزة والشربات .

وخمائر أخرى وتمتاز هذه الخمائر بأن شكلها يشبه شكل الليمون وهي من الخمائر المؤكسدة غير المرغوبة في صناعة الكحول والعصائر والخمـائر الغشائية وهي الخمائر التي تنمو على سطح الأغذية الحامضية والمخللات على شكل غشاء وهي خمائر مؤكسدة .

وهذه الخمائر تؤكسد الحامض فتهيء ظرفًا مناسبًا لنمو البكتريا المعفنة فتعفن الأغذية ، وقسم من هذه الخمائر تنمو حتى في المحاليل المركـزة مـن محاليل ملح الطعام لحفظ الجبن فتفسده ، وكذلك الحال بالنسبة للحوم المملحة ، وأنواع منها تؤكسد الكحول .

أما المجموعة الثانية من الخمائر التي تتكاثر بالبراعم فتسمى الخمـائر الكاذبة ومنها خمائر مؤكسدة تكون أغشية على المخللات وخمائر وهي خمـائر مؤكسدة تكون أغشية على الأغذية الحامضية والمخللات وبعض أنواعها تحلـل الدهون .

لذلك تستخدم في صناعة بعض أنواع الجبن مثل الجبن الأزرق، ولكـن هذا النوع من الخميرة عندما ينمو على الزبد أو الدهن فإنه يؤدي إلى تزنخها ،

ونجد أن أحد أنواعها يستخدم في صناعة البروتين . وهناك خمائر يطلق عليها الخمائر الملونة لأنها تترك بقعًا وردية على الأغذية مثـــل اللحـــوم والخـــضر المخللة .

وخمائر أخرى تمتاز بشكل مقوس وتتحمل التراكيز العالية من الأملاح والكحول؛ ولهذا تتسبب في فساد الأغذية المملحة والمشروبات الكحولية. كما أن هناك خمائر أخرى حيث تكون كميات كبيرة من الغازات بحيث تعمل على عوم الخيار إلى الأعلى في الخيار المخلل وهناك نوع منه يستعمل في صناعة الجبن الروسي المعروف بالكفير .

6- صناعـــة البروتيـــن وحيـــد الخليـــة :

يحصل على البروتين النفطي من زراعة كائنات حية وحيدة الخليـــة أو الفطريات أو الخمائر التي تعتمد تغذيتها على النفط وبما أن هذه الكائنات وحيدة الخلية فيسمى بروتين وحيد الخلية ويكون بشكل مـــسحوق أبـــيض أو رمـــادي ومقبول الرائحة ويخلط مع علائق العلف الحيواني وهو مشابه لبـــروتين فـــول الصويا وقريب من بروتين السمك، إلا أنه لا يحتوي على الحـــامض الأمينـــي ميثايونين، ولذلك يضاف إليه هذا الحامض .

مراحل صناعة البروتين :

أولاً : تمزج المواد الخام: أي الألكانات وهي من مشتقات النفط وعـــدد ذرات الكاربون فيها تتراوح C_{19}–C_{13} ؛ لأن أقل من C_{13} نجد أن النمو يكون بطيئًا وأعلى من C_{19} يحدث تصلب ، مع محلـــول الأمـــلاح المعدنيـــة وتشتمل على الأمونيا أو اليوريا أو أملاح النترات ومحاليل الفوســـفات والنترات والكبريتات والحديد وأمـــلاح **Cu** و **Zn** و **Mn** و **Ca** و **K** مع الهواء وجميع المواد تمزج وتعقم .

ثانيًا : عملية الخلط والتخمير: في هذه العملية يضاف إلى المزيج الخميرة بنسبة **1:1** من الهيدروكاربونات وعند درجة **30**°م لأنها الدرجة المناسبة للتخمر ولهذا تحتاج عملية التخمير إلى تبريد وكذلك مزج حتى لا يحصل ترسب في قعر الأوعية .

ثالثًا : الفصل والفرز: حيث يفصل الماء عن المواد الهيدروكاربونية ثم تفصل الخميرة عن الماء بجهاز طارد عن المركز .

رابعًا : التنقية والتجفيف : هنا تنقى الخميرة باستعمال مذيبات عضوية لفصل الهيدروكاربونات الزائدة ثم تجفف الخميرة تحت ضغط منخفض حتى لا يفقد البروتين خواصه الطبيعية وإلى حدود **5%** رطوبة .

كما أن إنتاج البروتين وحيد الخلية لا يتوقف عند استعمال الألكانات السائلة والخمائر، فقط بل يمكن إنتاجه من مصادر أولية مختلفة وبطرق متعددة منها ما يلي :

1- استعمال زيت الغاز بتنمية خمائر أو بكتريا .
2- استعمال الميثانول بتنمية خمائر .
3- استعمال غاز الميثان والغاز الطبيعي بتنمية بكتيريا .

7- صناعة خميرة الخبز :

تصنع من المولاس بعد تحويله إلى محلول **30-40%** ، ثم تفصل الشوائب العالقة ويعقم المحلول ويضاف إليه الخميرة ومواد نيتروجينية وفوسفاتية مع إمرار غاز الأوكسجين ، وتتم عملية التخمر عند درجة **28-30**°م و **pH < 5** حتى لا يحدث تلوث بكتيري . وبعد إكمال عملية التخمير تفصل الحجيرات وتغسل لإزالة الشوائب والأملاح ثم تخزن في درجة **5**°م وترشح لخفض نسبة الماء ثم تقطع وتجفف إلى نسبة **9%** رطوبة وتبقى

حية ثم تعبأ ، وبذلك تكون صالحة للاستعمال في صـــناعة الخبــز ومنتجــات الحبوب .

8- صناعة الغذاء الحيواني عالي البروتين :

يصنع من المولاس بعد تحويله إلى محلول وإضافة أملاح نتروجين غير عضوية بحيث يكون وسطًا ملائمًا لنمو خميرة التورولا، وبعد نمو هذه الخميرة تبستر وتجفف إلى نسبة أقل من الخميرة الجافة، وتمتاز هذه الخميرة بأن نـــسبة البروتين فيها أعلى من الخميرة الجافة وبعد البـــسترة تـــضاف إلـــى علائـــق الحيوانات .

9- استعمالات أخرى صناعية للمولاس :

وعلاوة على صناعة خميرة الخبز والغذاء الحيواني عالي البروتين من المولاس ، فهناك استعمالات أخرى صناعية للمولاس وبالطريقة الحيوية أيـــضًا أي باستخدام البكتريا والخمائر والفطريات، فمثلاً بوساطة التخمـــر اللاهـــوائي يمكن صناعة ما يأتي :

1- بواسطة الخميرة :

أ- تحضير الكحول الأثيلي :

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

ب- الجليسرين :

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + CH_3CHO + H_2O$$

2- بواسطة البكتريا :

أ- حامض اللاكتيك :

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH$$

ب- الكحول البيوتيلي والأسيتون :

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_4H_9OH + CH_3COCH_3 + 5CO_2 + 4H_2$$

جـ- حامض البيوتريك :

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$$

د- الكحول الأثيلي وبيوتيل جلايكول :

$$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_4H_{10}O_2 + 2C_2H_6O + 2CO_2 + 2H_2$$

هـ- حامض البروبونيك :

$$3C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 4C_3H_6O_2 + 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

3- بواسطة التخمر الهوائي: ويمكن تحضيره مما يأتي :

أ- التخمر مع البكتريا :

1- حامض الخليك :

$$C_6H_{12}O_6 + 2O_2 \longrightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$$

2- حامض الجلوكونيك :

$$2C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow 2C_6H_{12}O_7$$

3- ثنائي أوكسيد الأسيتون ($CH_2OHCOCH_2OH$) :

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow 2C_3H_6O_3 + CH_3CHO + 2CO_2 + 2H_2O$$

ب- التخمر مع الفطريات :

1- حامض الستريك (الليمونيك) :

$$2C_6H_{12}O_6 + 13O_2 \longrightarrow 2C_6H_8O_7 + H_2O$$

2- حامض الجلوكونيك :

$$2C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow 2C_6H_{12}O_7$$

3- حامض الفوماريك :

$$C_6H_{12}O_6 + 3O_2 \longrightarrow C_4H_4O_2 + 2CO_2 + 4H_2O$$

4- حامض الأوكساليك :

$$2C_6H_{12}O_6 + 9O_2 \longrightarrow 6C_2H_2O_4 + 6H_2O$$

* * *

"الأسئلــة"

1- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :

أ- الحليب الصناعي .

ب-البروتينات النسيجية .

ج- منتجات الألبان الصلبة .

د- الصناعات التخميرية .

هــ- الخمائر .

2- تكلم بالتفصيل عن صناعة البروتين وحيد الخلية مبيناً المراحل المختلفة لصناعة البروتين .

3- وضح بالشرح عملية صناعة خميرة الخبز .

4- هناك استعمالات أخرى صناعية للمولاس . وضح ذلك مبيناً بالمعادلات التخمر اللاهوائي بواسطة الخميرة أو بواسطة البكتريا ، وكذلك التخمر الهوائي سواء بواسطة التخمر مع البكتريا أو التخمر مع الفطريات .

* * *

الباب السادس

صناعة الصابون

مقدمــــــــة :

تعد صناعة المواد الدهنية وهي الزيوت النباتية والشحوم الحيوانية ، من الصناعات الكيميائية المهمة ؛ لأنها تدخل في صناعات متعددة منها صناعة الصابون والمنظفات الصناعية .

كما أن صناعة الصابون لم تتقدم كثيرًا في جميع البلدان إلا بعد انتشار استخدام كربونات الصوديوم التي يتم تحضيرها من تفاعل حمض الكبريتيك مع كلوريد الصوديوم لإنتاج كبريتات الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك ، ثم تعالج كبريتات الصوديوم وبيكربونات الكالسيوم والكربون للحصول على كربونات الصوديوم .

ويؤدي الصابون والمواد المنظفة مهمة أساسية في حياة الإنسان من حيث عامل منظف ، كما أن الأملاح القلوية للأحماض الدهنية التي تحوي عددًا معينًا من ذرات الكربون تعد قابلة للتنظيف .

وتذوب أملاح الأحماض الدهنية والحاوية أقل من عشر ذرات كربون جيدًا في الماء ؛ لذلك تعد قليلة التنظيف . أما أملاح الأحماض الدهنية التي تحوي أكثر من عشرين ذرة كربون فهي لا تذوب عمليًا في الماء ؛ ومن ثم فهي لا تصلح موادًا منظفة .

ويحضر الصابون عادة بتفاعل تعديل لحمض دهني عالٍ أو أستر حمض دهني، ويتم تفاعل التعديل هذا بإضافة قلوي (مثل الصوديوم، أو كربونات الصوديوم) إلى الزيت النباتي أو الشحم الحيواني .

ونجد أن أكثر أنواع الصابون انتشارًا في الصناعة هي أملاح الصوديوم للأحماض الدهنية التي يبلغ عدد ذرات الكربون فيها بين (15 و17) ذرة كربون مثل بالمينات الصوديوم ($C_{15}H_{55}COONa$)، وزيتات الصوديوم ($C_{17}H_{33}COONa$) ، وتعد هذه بعض أنواع الصابون القاسية ، أما أملاح البوتاسيوم للأحماض الدهنية مثل ستيارات البوتاسيوم ($C_{17}H_{15}COOK$)، فهي تعد بعض أنواع الصابون الطرية مثل معاجين الحلاقة .

التصبن :

عملية التصبن هي تفاعل تحلل الأسترات للأحماض الدهنية والذي ينتج عنه تشكل الأحماض الدهنية والكحولات الحرة كما يلي :

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR' + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + R'-OH$$

أما في صناعة الصابون فإن التصبن يُعرف بأنه الحصول على الصابون بمفاعلة الزيوت والشحوم بالمحاليل القلوية . ويرافق التصبن تفاعلين كيميائيين مهمين هما :

أ- تفاعل أسترات الأحماض الدهنية بالجليسرين (الفليسريدات) .

ب- تعديل الأحماض الدهنية (الناتجة عن عملية التحلل) بالقلويات .

كما أن عملية التحلل المائي – الجليسريدات – وتشكل الصابون تتم وفق ثلاث مراحل :

المرحلة الأولى :

ويتم فيها تحلل وظيفة أسترية واحدة وتنتج بذلك جزيئة واحدة من الصابون :

$$\begin{array}{l} CH_2 - O.\overset{O}{\overset{\|}{C}} - R \\ | \\ CH.O.\overset{O}{\overset{\|}{C}} - R' \\ | \\ CH_2 - O.\overset{O}{\overset{\|}{C}} - R'' \end{array} + NaOH \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH.O.\overset{O}{\overset{\|}{C}} - R' \\ | \\ CH_2.O\overset{O}{\overset{\|}{C}} - R'' \end{array} + R - \overset{O}{\overset{\|}{C}}ONa$$

جليسريد ثنائي أسترالجليسرين جزيئة صابون

المرحلة الثانية :

يتحلل في هذه المرحلة ثنائي أستر الجليسرين المتكون بالمرحلة الأولى وينتج أحادي أستر الجليسرين مع جزيئة صابون :

$$\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH.O.\overset{O}{\overset{\|}{C}} - R' \\ | \\ CH_2.O.\overset{O}{\overset{\|}{C}} - R'' \end{array} + NaOH \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2.O.\overset{O}{\overset{\|}{C}} - R'' \end{array} + R' - COO\,Na$$

ثنائي أستر الجليسرين أحادي أستر الجليسرين جزيئة صابون

المرحلة الثالثة :

يتحلل في هذه المرحلة أحادي أستر الجليسرين المتكون بالمرحلة الثانية ويتشكل بذلك الجليسرين وجزيئة من الصابون .

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \qquad O \\ | \qquad \| \\ CH_2.O.C-R'' \end{array} + Na\,OH \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + R''-COO\,Na$$

أحادي أستر الجليسرين   جليسرين   جزيئة صابون

ويمكن اختصار المعادلات السابقة بالمعادلة العامة الآتية :

$$\begin{array}{l} CH_2.O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ | \\ CH.O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ | \\ CH_2O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \end{array} + 3\,NaOH \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + 3R-COO\,Na$$

ويمكن إجراء عملية التصبن وفق ما يـأتي ، حيـث نحـصل علـى الجليسرين والحمض الحر ويكون هذا التفاعل بطيئًا كما يلي :

$$\begin{array}{l} CH_2.COO-R \\ | \\ CH\,.\,COO\,.\,R \\ | \\ CH_2\,.\,COOR \end{array} + 3HOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH\,.\,OH \\ | \\ CH_2\,.\,OH \end{array} + 3\,R\,.\,COOH$$

جليسريد   جليسرين   حمض حر

ومن ثم يعامل الحمض الحر مع القلوي للحصول على الصابون ، ويتم هذا التفاعل بشكل سهل وسريع :

$$3R-COOH + 3\,NaOH \longrightarrow 3\,RCOONa + 2H_2O$$

حمض حر **صابون**

حيث إن الحمض الحر (R-COOH) يتحرر من الجليسرين بفعل الإماهة البطيئة بمرور الزمن وبوجود الرطوبة (رطوبة الجو) ، حيث يفسر ذلك ازدياد حامضية الزيت بمرور الزمن معطية إياه الطعم اللاذع .

سرعة تصبن الجليسريدات الثلاثية :

تُصبن الجليسريدات الثلاثية أولاً في المعلق ، وتكون سرعة التفاعل متعلقة في بداية العملية بتشتت المزيج الدسم فالدهون والزيوت الدسمة غير ذوابة بالماء ؛ أما سرعة التفاعل في البداية فتكون ضعيفة وعند تشكل معلق الماء في الدسم فإن سرعة التفاعل تزداد ازديادًا واضحًا ويجري التفاعل عندئذ في وسط متجانس .

وتتعلق السرعة بذلك بسطح التماس بين المواد المتفاعلة، والذي يتعلق هو أيضًا بدرجة تشتت الدسم في المعلق وعند زيادة درجة تشتت المعلق وذلك بالتحريك، تزداد سرعة هذا الدور بحدود 20 مرة .

ولقد أثبتت الفحوص المجهرية للمعلق المتشكل أنه كتلة متحركة مؤلفة من أكياس القلوي المتوغلة في الزيت التي تملك جدرًا صابونية قاسية وتتشكل في نهاية عملية التصبن كتلة .

وتزداد سرعة التفاعل عندما يحتوي مزيج التفاعل أكثر من 20% من الصابون في البدء . وهذا ناتج من تشكل فقاعات صفيحية قادرة على جذب الزيوت الدسمة ، وفي نهاية التفاعل تتناقص سرعة التفاعل نتيجة انخفاض تركيز المادة القلوية .

آلية عمل الصابون من حيث هو منظف :

تتألف جزيئة الصابون من قسمين رئيسين :

القسم الأول : رأس قطبي يألف بالماء (**Hydrophilic**) يحتوي على المجموعة الكربوكسيلية والشحنة المعدنية، أما القسم الثاني فهو ذيل لا قطبي كاره للمـــاء (**Hydrophobic**) ويتضمن السلسلة الألكيلية .

ويعتمد الفعل التنظيمي للصابون علي عدة حوادث فيزيائية وكيميائيـــة معقدة تجعل من محلول الصابون في الماء محلــولاً غرويًّـــا فينجــذب الـــذيل اللا قطبي نحو المادة المراد إزالتها (كالدهن مثلاً) أما الرأس القطبي فينحل في الماء جاذبًا معه الذيل لينجرف مع التيار .

المواد الأولية اللازمة لصناعة الصابون :

تصنف المواد الأولية التـــي تـــدخل فـــي صـــناعة الـــصابون وفـــق المجموعات الآتية :

1- المواد والأحماض الدهنية الدسمة .
2- المواد القلوية .
3- المواد المضافة والمساعدة .

وفيما يأتي شرح مفصل لكل مجموعة على حدة :

أولاً : المواد والأحماض الدهنية :

إن الأحماض الدهنية الدسمة الأكثر ملاءمـــة لـــصنع الـــصابون هـــي الأحماض الدهنية المشبعة التـــي تحـــوي مـــا بـــين (12و18) ذرة كربـــون، والأحماض الدهنية التي تحوي رابطة مضاعفة واحدة .

ويمكن استخدام أحماض غير مشبعة ثنائية الرابطة المضاعفة، مثل: حمض اللينولينيك بنسبة محددة في صنع الصابون؛ لأن استخدام هذا الحمض بنسب مرتفعة أمر غير مرغوب به، بسبب تغير مواصفات الصابون مع مرور الزمن، وبسبب أكسدة الروابط المضاعفة .

أما المواد الدهنية التي تدخل في صناعة الصابون فتصنف إلي المجموعات الآتية :

أ- الشحوم والدهون الحيوانية :

يقصد باصطلاح الدهون من وجهة نظر التركيب الكيميائي بأنها مجموعة من المركبات ولاسيما أسترات الأحماض الدهنية مع الكحول الثلاثي ؛ ولهذا يفضل تسميتها بالجليسريدات الثلاثية ، وتكون الصيغة الكيميائية للجليسريدات الثلاثية وفق الشكل الآتي :

$$
\begin{array}{l}
CH_2 - O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - R \\
CH - O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - R' \\
CH_2 - O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - R''
\end{array}
$$

وتقسم الجليسريدات إلى جليسريدات بسيطة، وأخرى مختلطة ، حيث تكون الأولى عبارة عن: أسترات للجليسرين مع أحد الأحماض الدهنية الدسمة العالية مثل ثلاثي أولينين الجليسرين .

أما الجليسيريدات المختلطة فمؤلفه من أحماض دهنية عالية مختلفة مع الجيلسيرين مثل: بالميتو – ستيرو– أولينين الجليسيرين .

ب- الزيوت النباتية :

يتم إنتاج هذه الأنواع من عدة نباتات مختلفة وأهمها الزيتون وبذر القطن وفول الصويا وعباد الشمس .

وتحتوي هذه الزيوت على نسبة عالية من حمض الأوليئيك ، وتتميز هذه المجموعة بانخفاض درجة انصهارها وبارتفاع عدد الروابط المضاعفة فيها.

جـ- نواتج تكرير الزيوت :

تنتج هذه المواد من معالجة الزيوت النباتية بماءات الصوديوم . وتحتوي هذه المواد على نسبة عالية من الشوائب ؛ لذلك تستخدم هذه النواتج في تصنيع أنواع رديئة من الصابون .

د- الزيوت البحرية :

تنتج هذه الزيوت من الحيوانات البحرية كالحيتان وكلب البحر والسردين، وتحتوي الأحماض الدهنية المكونة لهذه الزيوت على روابط مضاعفة بنسبة مرتفعة؛ لذلك فهي غير مفضلة في صناعة الصابون إلا بعد إخضاعها لعملية هدرجة بقصد إشباع تلك الروابط .

ثانيـًا : المواد القلوية :

يتم استخدام المواد القلوية من أجل تعديل الأحماض الدهنية سواءً أكانت موجودة حرة ، أم ناتجة من عملية التحلل المائي للجليسريدات، وتستعمل عادة ماءات الصوديوم كثيرًا لإنتاج صابون من النوع القاسي .

أما إذا كان المطلوب إنتاج صابون من النوع الطري فيفضل استخدام ماءات البوتاسيوم .

ويمكن في بعض الأحيان استخدام كربونات الصوديوم من حيث هي مادة قلوية لإنتاج الصابون .

ثالثاً : المواد المضافة :

تعد هذه المواد ذات تأثير فعال في جودة الصابون فمن هذه المواد ما يساعد على عملية التنظيف مثل تري بولي فوسفات الصوديوم($Na_5\ P_3\ O_{10}$)، أو بيرو فوسفات رباعية الصوديوم ($Na_4\ P_2\ O_7$) .

ومن هذه المواد ما يحسن نوعية الصابون مثل الزيوت العطرية، والمواد الملونة، ومنها ما يقلل من كلفة الصابون حيث تسمى هذه المركبات المواد المالئة مثل: سيليكات الصوديوم، أو بودرة التالك، أو كبريتات الصوديوم .

صناعة الصابون وفق الطريقة غير المستمرة :

يتم تقسيم عملية صناعة الصابون بهذه الطريقة إلى المراحل الآتية :

1- التصبن :

تتم هذه العملية في أحواض كبيرة مصنوعة من الحديد المبطن من الداخل بطبقة من الفولاذ غير القابل للصدأ ، وتكون هذه الأحواض أو القدور مزودة بملفات لإدخال البخار اللازم للتسخين .

وتحوي هذه القدور عدة فتحات من أجل إدخال المواد الدسمة والماء والمحلول الملحي والمادة القلوية ، ويمكن تجهيز هذه القدور بخلاطات ميكانيكية أو بخلاطات يدوية .

ويتم إدخال شحنة من المواد الدسمة إلى القدر (الوعاء) في البداية فلا تزيد كمية المواد الدسمة على نصف سعة القدر ، ثم نسخن

ما سبق حتى الدرجة 100°م باستخدام البخار أو بواسطة حرق المواد البترولية ، ثم نضيف محلول ماءات الصوديوم ببطء وحذر شديدين .

وفي حالة تصلب كتلة المزيج نضيف ببطء كمية مناسبة من الماء المغلي حتى الحصول على مزيج لين قابل للتحريك بسهولة ، ونضيف كمية أخرى من محلول عالي التركيز لماءات الصوديوم بعد مدة من الزمن مع المحافظة على التحريك والتسخين في آن واحد .

ولقد وجد أن كمية ماءات الصوديوم المضافة إلى الأحماض الدسمة يجب أن تكون زائدة بحدود 2% على القيمة النظرية المحسوبة ، وتستغرق عملية التصبن عمومًا (15) ساعة تقريبًا .

2- فصل الصابون :

عند التأكد من تمام عملية التصبن ، يضاف إلى القدر محلول مركز لملح الطعام مع التحريك لفصل الصابون عن الماء القلوي الذي يكون حاويًا الجليسرين، ثم نترك المزيج لعدة ساعات .

ثم نسحب الطبقة المائية من فتحة في أسفل القدر . والهدف الأساسي من هذه العملية هو الحصول علي صابون نقي خال من المواد العالقة كالماء والأحماض الدسمة والجليسرين .

3- تنقية الصابون :

تغسل كتلة الصابون الخام من أجل إزالة المادة القلوية والجليسرين المتبقي ، وتتم هذه العملية بإعادة غلي الصابون مع كمية من المحلول الملحي حتى نحصل على

سائل متجانس، ثم نضيف كمية أخرى من المحلول الملحي من أجل فصل الصابون عن الماء .

ونترك المحتويات داخل القدر مدة كافية من الزمن، ثم نسحب بعد ذلك الطبقة المائية السفلى، ويفضل عادة تكرار عملية الغسيل ثلاث مرات حيث يكون الصابون الناتج ذا نقاوة عالية، ويؤخذ الماء الناتج من الغسيل إلى قسم المعالجة للحصول على الجليسرين .

4- تفريغ الصابون وإضافة المواد المرغوب بها :

بعد الانتهاء من عملية تنقية الصابون نترك المزيج الصابوني يرقد مدة من الزمن من أجل تخفيض درجة حرارته، ثم يفرغ الصابون في قوالب كبيرة، ويؤخذ إلى قسم التجفيف المؤقت حتى نحصل على نسبة رطوبة بحدود 30% .

بعد ذلك يؤخذ الصابون إلى حوض أسطواني مبطن بالفولاذ ومزود بخلاط ومسخن من أجل حفظ الصابون بدرجة حرارة مناسبة، ثم نضيف المواد المالئة والزيوت العطرية ، وتخلط هذه المواد مع الصابون جيدًا.

يؤخذ الصابون بعد ذلك إلى القوالب الخاصة حيث يفرغ فيها بشكل آلي، أو يدوي، ويتم في هذه الأثناء طباعة الماركة أو أية دلالة أخرى على قطعة الصابون .

5- تجفيف الصابون :

بعد الحصول على ألواح الصابون يجفف الصابون: إما عن طريق وضعه في مكان خاص ذات تهوية جيدة، ويجب التنبه إلى ضرورة عدم دخول

أشعة الشمس إلى مكان وجود أكوام الصابون؛ لأن أشعة الشمس تساعد على تردي الصابون المنتج .

أو يتم إدخال الصابون في نفق حرارته بحدود 50°م مع السماح بإمرار تيار معاكس من الهواء الساخن لسحب الرطوبة .

صناعة الصابون بالطريقة المستمرة :

يسخن المحلول القلوي إلى درجة حرارة أقل من الدرجة المحددة ، وكذلك تسخن المواد الدسمة إلى درجة حرارة المحلول القلوي نفسها ومن ثم ينقل كل منهما وحده إلى وعاء التصبن بواسطة مضخات أوتوماتيكية .

حيث يتم ضبط كمية المحلول القلوي بجهاز تحكم خاص، ويسير تفاعل التصبن في الوعاء بزمن محدد بدقة، ثم يؤخذ الصابون إلى قسم الغسيل ، وتتم عملية غسل الصابون باستخدام محلول ملحي عدة مرات .

ويؤخذ المحلول الملحي الناتج من عملية الغسيل إلى قسم المعالجة لاستخلاص الجليسرين، ويساق بعد ذلك الصابون إلى وعاء التجهيز، حيث يتم فصل الصابون عن الشوائب المرافقة فنحصل بذلك على صابون عالي النقاوة .

صناعة الصابون بالطريقة الباردة :

هذه الطريقة لا تحتاج إلى التسخين ، وإنما يكتفى فيها بعملية مزج المواد الدسمة مع محلول مركز لماءات الصوديوم والتحريك الشديد والمستمر ثماني ساعات حتى التأكد من تمام عملية التصبن .

ثم يؤخذ الصابون ويصب بقوالب مناسبة، حيث نحصل على صابون رديء النوعية يستخدم لغسل الملابس فقط، كونه يحوي جميع الجليسرين والشوائب المرافقة، وغالبًا ما يضاف إلى هذا النوع من الصابون مواد أخرى تجعله أكثر قلوية، مثل: سيليكات الصوديوم، وكربونات الصوديوم .

صناعة بعض الأنواع الأخرى من الصابون :

أولاً : صناعة صابون الزينة (التواليت) :

يملك هذا النوع من الصابون صفات أساسية عدة منها: قابليته الجيدة للانحلال بالماء ، ويكون هذا الصابون ذا رغوة وفيرة ، وغالبًا ما نجد هذا النوع من الصابون معطرًا وملونًا، بحيث يرغبه الإنسان لغسل الجسم حيث يعطي رائحة زكية للجلد .

وتتم صناعة هذا النوع من الصابون من أجود المواد الدسمة مثل زيت جوز الهند وزيت الصوف (اللانولين) . وتتم العملية وفق ما مر بنا سابقًا حتى الحصول علي عجينة الصابون . ثم نجفف الصابون حتى الوصول إلي رطوبة 15% تقريبًا .

ثم نمرر الصابون عبر أسطوانة تبريد دوارة لتعطي صابونًا صلبًا على شكل قشور وشرائح ، ومن ثم تساق هذه الشرائح للتجفيف باستخدام الهواء الساخن .

ويخلط الصابون المبشور مع مواد الإضافة مثل: مضادات التأكسد والعطور والمواد الملونة . وبعدئذ يخضع الصابون لعملية عجن بين سلسلة من الأسطوانات تدور بسرعات مختلفة حتى نحصل على عجينة متجانسة في اللون والمظهر .

ثانيًا : صناعة الصابون السائل :

يصنع هذا النوع من الصابون باستخدام مواد دسمة نباتية مع ماءات البوتاسيوم ، ويتم في آخر عملية التصبن إضافة العطور والمواد الملونة. ويجب أن تتوافر في هذا الصابون صفات عدة منها: أن يرغي بسهولة، وألا يترك أي أثر كاو في اليدين، وألا يترك أية رائحة خاصة بعد الاستعمال .

ثالثًا : صناعة صابون الحلاقة :

ينبغي أن يعطي صابون الحلاقة رغوة وفيرة وثابتة، لذلك يصنع من مواد دسمة نقية جدًّا ، ويتم تصبن المواد الدسمة باستخدام مزيج من محلول ماءات البوتاسيوم، وماءات الصوديوم، ويحتوي هذا النوع من الصابون نسبة لا بأس بها من المواد المرطبة للبشرة بالإضافة إلى بعض المواد العطرية .

رابعًا : صناعة الصابون الطبي :

يستخدم هذا الصابون للقضاء على بعض الأمراض الجلدية حيث يؤثر في الجراثيم ويطهر الألبسة والجلد منها ، وتضاف المواد المطهرة إلى عجينة الصابون قبل الصب في القوالب ، ومن أهم هذه المواد المطهرة : الكبريت، واليود، والكافور، والقطران .

* * *

"الأسئلة"

1- تكلم عن صناعة الصابون بصفة عامة موضحًا عملية التصبن، ومراحلها الثلاث مستعينًا بالمعادلات للتوضيح .

2- اشرح شرحًا وافيًا سرعة التصبن الجلسريدات الثلاثية .

3- بين آلية عمل الصابون من حيث، إنه منظف .

4- بين بالشرح الوافي المواد الأولية اللازمة لصناعة الصابون .

5- اكتب مذكرات وافية عن كل مما يأتي :

أ- الشحوم والدهون الحيوانية . ب- الزيوت النباتية.

ج- نواتج تكرير البترول . د- الزيوت البحرية.

هـ- المواد القلوية . و- المواد المضافة.

6- وضح بالتفصيل عملية صناعة الصابون وفق الطريقة غير المستمرة، مبينًا التصبن، وفصل الصابون، وتنقيته، وتفريغه، وتجفيفه .

7- اشرح شرحًا وافيًا عملية صناعة الصابون بالطريقة المستمرة .

8- وضح كيف يمكن صناعة الصابون بالطريقة الباردة .

9- بين بالشرح كيفية صناعة صابون الزينة، والصابون السائل، وصابون الحلاقة، والصابون الطبي .

* * *

الباب السابع

صناعة المنظفات الصناعية

مقدمـــــــة :

المنظفات الصناعية مواد كيميائية حلت محل الصابون في كثيـر مـن المجالات ولاسيما في المنزل والمعمل . وتملك هذه المنظفات مواصفات تفـوق مواصفات الصابون من حيث السرعة في التنظيف ، والعمل بها حتى في الماء العسر ، والقدرة على التنظيف في الماء البارد .

وبناءً على ذلك فالمنظفات الصناعية هي بدائل للصابون ولهـا البنيـة نفسها ، رأس قطبي وسلسلة غير قطبية ، وهي ذات قدرة أعلى علي التنظيف، وقد وجد العلماء هذه الصفات جميعًا في المركبات الـسلفونية ، سـواءً أكانـت ألكيلية، أم أروماتيكية المتصلة بسلاسل ألكيلية طويلة .

وتعـود فعاليـة جميـع المـواد ذات الفعاليـة الـسطحية مثـل: المنظفـات، والـصابون إلـى خاصـة تغييـر خـواص الطبقـة الـسطحية الفاصلة بـين طـورين فـي حالـة تمـاس مباشـر وتـرتبط نهايـة كـل جزيئـة مـن جزيئـات مـواد التنـشيط بمجموعـة شـغوفة بالمـاء أي: هيدروفيلية .

بينمـا تـرتبط النهايـة الثانيـة للجزيئـة بمجموعـة كارهـة للماء، أي: هيدروفوبية وتفوق المنظفـات جميـع المركبـات بهـذه الفعاليـة الخاصة التي تسبب إزالة الأوساخ وتنتمـي إلـى المنظفـات الـصناعية فـي

الوقت الحاضر مــواد كثيــرة منهــا : المــواد الفعالــة ســطحيًّا والمــذيبات العضوية والمبيضات الصباغية .

المواد الفعالة سطحيًّا :

تقسم هذه المواد إلى ثلاثــة أنــواع بحــسب شــحنة الأيــون الفعالــة فيها وهي :

أ- المنظفات ذات الشحنة الأيونية الموجبة .

ب- المنظفات ذات الشحنة الأيونية السالبة .

جـ- المنظفات غير الأيونية .

وفيما يأتي فكرة عامة عن كل نوع من الأنواع السابقة :

أ- المواد ذات الشحنة الأيونية الموجبة :

تكــون أغلــب أمــلاح الأمونيــوم الرباعيــة ذات بنيــة مــشابهة للبنيات الآتية :

أملاح ألكيل ثلاثي مثيل الأمونيوم :

$$\begin{array}{c} \quad CH_3 \\ \quad | \\ R-N^{\Theta}-CH_3 \qquad X^- \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

أملاح ألكيل البيريدنيوم

$R -$ (ring) $\quad X^-$

أملاح ألكيل بنزيل ثنائي مثيل الأمونيوم

$$R-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N^+}}}}-CH_2-C_6H_5 \quad X^-$$

حيث تمثل **R** جذر السلسلة الهيدروفوبية الطويلة وتكون **R** عادة مشتقة من الأحماض الدهنية : لوريل أو ستيريل أوميريستيل ، وتذوب أملاح الأمونيوم الرباعية في الأوساط الحمضية والقلوية والمعتدلة ، وأفضل الأوساط لعملها هو الوسط الحمضي .

ونجد أنه ليس لهذه الأملاح أي تأثير سام أو مهيج في الجلد عندما يكون تركيزها منخفض، ولكن عندما تكون بتركيز عال ينبغي عندئذ أخذ الحيطة عند الاستعمال ، بالإضافة إلى استخدامها كمواد فعالة في صناعة المنظفات .

ولقد جرى استخدامها بشكل رئيسي كمبيدات للبكتريا والجراثيم، حيث تملك القدرة على قتل البكتريا في الوسط الحمضي، وبذلك تتمكن أملاح الأمونيوم من إبادة البكتريا في المجاري، ومن أهم مركبات هذه المجموعة ألكيل بنتزيل بيريدين كلوريد :

$$R-C_6H_4-CH_2-\underset{\displaystyle Cl^-}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

R –جذر ألكيلي يحتوي $C_6 \rightarrow C_8$

ب- المواد ذات الشحنة الأيونية السالبة :

إن مواد هذه المجموعة هي الأوسع انتشارًا من باقي المجموعات وهي تشبه الصابون العادي في بينتها العامة حيث تتميز باحتوائها مجموعة سلفونية سالبة مرتبطة بذرة الصوديوم الموجبة .

وتتصل المجموعة السلفونية بسلسلة برافينية أو عطرية مؤلكله وتعطي هذه المجموعة عند حلها في الماء الأيون $R\text{-}SO_3^-$ ، والوسط المفضل لعمل هذه المجموعات هو الوسط القلوي .

صناعة الدوديسيل بنزن سلفونات :

(1) تحضير سلسلة الدوديكان :

يتم تحضير سلسلة الدوديكان بإجراء عملية تماثل لجزيئات أربعة من البروبيلين ويطلق على السلسلة الناتجة اسم الدوديسيل .

(2) ألكلة البنزول بسلسلة الدوديكان :

تحدث الألكلة باستخدام مشتق هالوجيني للدوديسيل وبوجود وسيط فريدل – كرافت ($AlCl_3$) ، ويتم التفاعل وفق ما يأتي :

$$C_6H_6 + C_{12}H_{25}Cl \xrightarrow[45^\circ]{AlCl_3} C_6H_5C_{12}H_{25} + HCl$$

ويتم التفاعل السابق بمزج 300 جزء من آحادي كلور الدوديكان، و 600 جزء من البترول بدرجة حرارة الغرفة وبوجود 27 جزءًا من كلوريد الألمنيوم (AlC_3) ويحرك المزيج خمس ساعات مع المحافظة على درجة الحرارة بحدود 45 °م ؛ لأن التفاعل السابق طارد للحرارة .

ويجري التفاعل باستخدام مفاعل أنبوبي يبرد من الخارج باستخدام الماء . فارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى حدوث تفاعلات ثانوية غير مرغوب بها ، ويتم التفاعل السابق تحت الضغط الجوي العادي وتدوم مدة التفاعل حوالي 80 دقيقة حيث يصل مردود التفاعل إلى 80% تقريبًا

بالإضافة إلى التفاعل الرئيسي لإنتاج دوديسيل البنزن تحدث تفاعلات ثانوية تتشكل بنتيجتها مركبات هيدروكربونية ثقيلة مثل ثنائي ألكيل بنزن ؛ لذلك نجد أن هدف استخدام كمية زائدة من البترول في التفاعل هو الحد من تشكيل مثل هذه المركبات الهيدروكربونية كما يلي :

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow 2\,\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$$

وبعد إتمام التفاعل يترك المزيج الناتج مدة من الزمن من أجل ترسب الوسيط ، ثم يغسل الدوديسيل بنزن بحمض كلوريد الماء ثم بالماء من أجل التخلص من آثار الوسيط الباقية ، بعد ذلك يجفف الدوديسيل بنزن .

ومن ثم يؤخذ إلى عدة أبراج لفصل البنزين والمركبات قصيرة السلسلة غير المتفاعلة بالتقطير ، ثم نعيد عملية التقطير ثانية تحت الضغط المخفف بحيث تكون منتجات الألكلة حاوية سلاسل طولها ما بين C_{12} - C_{18} .

(3) مرحلـــــة السلفنــــــة :

يمكن أن تتم سلفنة دوديسيل البنزن بحمض الكبريت أو غاز ثلاثـــي أكسيد الكبريت وتفاعلات السلفنة طاردة للحـــرارة ويفــضل دائمًــا اســتخدام غاز So_3 من أجل إتمام تفاعل السلفنة وتنضم مجموعة السلفونيك إلي الموقــع بارًا في الحلقة العطرية المؤلكلة كما يلي :

$$R\text{-}C_6H_5 + SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} R\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H$$

$$R\text{-}C_6H_5 + H_2SO_4 \longrightarrow R\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H + H_2O$$

$$R\text{-}C_6H_5 + H_2S_2O_7 \longrightarrow R\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H + H_2SO_4$$

بالإضافة إلى التفاعل الرئيسي يحصل بعض التفاعلات الثانويــة التـــي تؤدي إلى تشكل السلفون وثنائي السلفونات والسلفونيك اللامائي :

$$(C_6H_5SO_2)\text{-}O\text{-}(SO_2C_6H_4\text{-}R)$$

السلفونيك اللامائي

$$R\text{-}C_6H_3(SO_3H)_2$$

ثنائي السلفونات

$$(R\text{-}C_6H_4)_2SO_2$$

السلفوت

إن عمليــة الــسلفنة هــي اســتبدال إلكتروفيلــي علــى الحلقــة العطريــة ، وهــذا يعنــي أن سلــسلة الــدوديكان بفعلهــا التحريــضي المانح للإلكترونــات توجــه المجموعــة الـسلفونية نحــو المــوقعين بــارا وأورثو مع تشكل نسبة قليلة جدًّا من المماكب ميتا .

وكذلك يلعــب عامــل الإعاقــة الفراغيــة لسلــسلة الــدوديكان دوره أيضًا ليوجه دخول المجموعة السلفونية نحو الموقــع بــارا مــن حيــث هــو موضع مفضل تحريضيًّا وفراغيًّا .

(4) مرحلة التعديل :

تتم هــذه المرحلــة بمفاعلــة دوديــسيل بنــزن حمــض الــسلفونيك مع كمية محسوبة من محلول مــاءات الــصوديوم 25% ، ويكــون التفاعــل طاردًا للحرارة؛ لذلك يتم تجهيز المفاعل بقميص تبريــد مــع وجــود خــلاط لتأمين مزج المواد جيدًا .

(5) مرحلة التجفيف :

نأخذ نواتج التعادل على شكل مستحلب إلــى أعلــى بــرج التجفيــف، حيث يتم بخ هــذا المــستحلب علــى شــكل رذاذ باســتخدام هــواء ســاخن قادم من أسفل برج التجفيف .

ثم تسحب حبيبات المنظف مــن أســفل البــرج عبــر حــزام ناقــل وتعبأ في أكياس من النــايلون ، وتغلــق هــذه الأكيــاس جيــدًا مــن أجــل منع تأثر حبيبات المنظف برطوبة الهواء .

صناعـــة سلفونـــات الألكيـــل :

يحـضر هـذا النـوع مـن المنظفـات ذات الـشحنة الـسالبة مـن تفاعل البرافينات وغاز ثاني أكسيد الكبريت ومن ثـم غـاز الكلـور، حيـث يتشكل سلفوكلوريد الألكيل، ويفاعل الناتج مـع مـاءات الـصوديوم ليعطـي ألكيل سلفونات الصوديوم .

وتستعمل من أجل هذا التفاعل قطفة برافينية تحتوي ما بـين (12و18) ذرة كربون تتراوح درجة غليانها ما بين / 240 و 320°م . ويعبر عن التفاعل بالمعادلة الآتية :

$$R-H\ SO_2 + \ + Cl_2 \longrightarrow RSO_2\ Cl + H\ Cl$$

ويتفاعل سلفوألكيل كلوريد مع ماءات الـصوديوم مـن أجـل إعطـاء المنظف ألكيل سلفونات الصوديوم .

$$RSO_2Cl - 2\ NaOH \longrightarrow RSO_3\ Na + Na\ Cl + H_2O$$

صناعـــة سلفـــو أسيتـــات :

يتم تحضير هذا النوع من تفاعل الكحولات الدهنية وأحادي كلور حمض الخليك ، ثم يفاعل الناتج مع كبريتيت الصوديوم (Na_2So_3) بحسب المعادلات الآتية :

$$R-OH + Cl-CH_2-COOH \longrightarrow R-O-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-CH_2-Cl$$

$$R-O-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-CH_2-Cl + Na_2\ SO_3 \longrightarrow$$

$$R-O-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-CH_2-SO_3\ Na + NaCl$$

وتستخدم في أغلب الأحوال الكحولات الحاوية (12) ذرة كربون .
ويستخدم سلفواسيتات الصوديوم في صناعة الشامبو .

صناعة سلفات الألكيل :

تحضر سلفات (كبريتات) الألكيل من تفاعل الكحولات الدسمة الحاوية ما بين (12 و 18) ذرة كربون وحمض الكبريتيك ، ثم معالجة الناتج بكربونات الصوديوم أو ماءات الصوديوم :

$$R - OH + H_2SO_4 \longrightarrow R\,O\,SO_2\,OH + H_2O$$

$$R - O - SO_2 - OH + Na_2CO_3 \longrightarrow RO\,SO_3\,Na + CO_2 + H_2O$$

أما الكحولات الدهنية فيجري تصنيعها من الأحماض الدهنية، وذلك بتحويلها إلى أسترات البوتيل الفلزي، ثم ترجع الأسترات بالهيدروجين بوجود أكاسيد النحاس والمنجنيز والنيكل، من حيث هي عوامل مساعدة وتحت ضغط مرتفع بدرجة حرارة 240°م :

$$R - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH + CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \longrightarrow$$

$$R - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

$$R - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + 2\,H_2 \xrightarrow[\text{عامل مساعد}]{NiO,\ CuO - MnO}$$

$$R - CH_2 - OH + CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$$

وتوجد سلفات الألكيل؛ إما على شكل سائل كثيف بتركيز 35% ،أو على شكل حبيبات بعد مفاعلتها وكربونات الصوديوم أو ماءات الصوديوم .

جـ- المواد (المنظفات) غير الأمونية :

لا تعطي هذه المجموعة عند حلها بالماء أية أيونات موجبة أو سالبة، لذلك يمكنها أن تمتزج بأي من المجموعتين السابقتين؛ لأنها لا ترتبط بمفعولها؛ سواءً أكان الوسط حمضيًا، أم قلويًّا . وتملك هذه المجموعة ميزة إزالة الدهون والزيوت والأوساخ بسهولة ، وهي تملك طاقة تنظيفية عالية برغم قلة الرغوة الصادرة عنها .

لذلك فهي تفضل كثيرًا لصنع مساحيق الغسالات الآلية التي تتميز بأنها تنظف ولا ترغي ، وتتصف هذه المركبات بقابليتها للذوبان في الماء بسهولة وهذا عائد إلى قابلية تشكيل روابط هيدروجينية بين ذرات الأكسجين ومجموعات الهيدروكسيل .

وتحضر مثل هذه المركبات من تفاعل الكحولات الدهنية أو أليكيلات الفينول أو الأميدات وأكسيد الأثيلين . وفيما يأتي بعض الأنواع المهمة من هذه المجموعة :

1- ألكيل – بولي أثيلين جليكول :

يتم تحضير هذا النوع من تفاعل الكحولات الحاوية ما بين (12 و18) ذرة كربون وأكسيد الأثيلين بحيث يبلغ عدد وحدات أكسيد الأثيلين 25 وحدة تقريبًا .

2- بولي أكسي أثيلين ألكيل أمين :

يحضر هـذا النـوع مـن مفاعلـة الأمينـات الأوليـة أو الثانويـة وأكسيد الأثيلين، ويمتلك هذا النوع صفات كاتيونية، ولكن وجود عدد كبير مـن وحدات أكسيد الأثيلين في السلسلة يعطيها الصفة غير الأيونية :

وتمتلك هذه المركبات غير الأيونية عدة خواص ، فهي لا تتأثر بوجود أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم أو الحديد . وهي غالبًا ما تكون سائلة أو شمعية الملمس .

3- المذيبات العضوية :

تعـد المـذيبات العـضوية مـن المـواد المهمـة المـستعملة فـي التنظيـف ، وتتـضمن هـذه المـواد الهيـدروكربونات ومـشتقاتها المكلـورة والمفلـورة والكيتونـات والأيثـرات والكحـولات ، ويمكـن أن تستعمل خلائـط مـن تلـك المـواد مثـل: الأيثـر البترولـي والتـربنتين وخلائط الكحولات والأيثرات .

ويجب أن تتميـز المـذيبات المـستعملة بمواصـفات عـدة منهـا : أن تملـك القـدرة علـى التنظيـف ، وألا تلحـق أي أذى بالمـادة المـراد تنظيفهـا ، وأن تكـون غيـر سـامة ، وصـعبة الانفجـار ، وغيـر قابلـة للتبخر سريعًا .

4- المبيضات الصباغية :

تعد المبيضات الصباغية جزءًا ضروريًّا من المنظفات الصناعية . وهي أصبغة مباشرة بيضاء أو زرقاء، ويتلخص تأثيرها في تحويل الأشعة اللا مرئية قصيرة الأمواج إلى أشعة مرئية .

وبذلك يتحول النسيج المصفر بفعل هـذه المـواد إلـى نـسيج أكثـر نـصاعة وبياضًـا ، ومـن أهـم هـذه الأنـواع : المبيـضات الفلورسـينية وهي أصبغة تـستعمل لإعطـاء المـواد غيـر المـصبوغة مثـل : النـسيج والورق نصاعة وبياضًا .

كما أن وجود المبيضات الضوئية في أثناء عملية التنظيف يؤدي إلـى امتصاص الجزء الأدني من الأشعة ما فوق البنفسجية وتحويلها إلى أشعة مرئية ذات أمواج قصيرة أي: إلى تلك الأشعة التي يمكن امتصاصها من قبل الأجسام البيض المصفرة .

ومن أهم المواد المستعملة مبيضات ضوئية نذكر نواتج أسئلة أحماض ثنائي أمينو ستيلبين سلفونيك سيانوركلوريد ،حيـث يـستبدل الكلـور بجـذور مختلفة .

صناعـــة محضـــرات الغسيـــل :

وتتكون من المواد الفعالة سطحيًا مضافًا إليها المواد الآتية :

(1) المواد المقوية :

وهي المواد التي تزيد مـن فعاليـة المنظـف بزيـادة قدرتـه علـى التنظيف وإزالة الأوساخ التي تقلـل مـن مفعـول الكالـسيوم والماغنـسيوم ومن أهم هذه المواد :

أ- بيروفوسفات الصوديوم ($Na_2P_2O_7$) :

ترفع هذه المادة من فعالية المنظف كونها تزيل عسرة المياه أولاً، وتملك فعلاً قاصرًا ثانيًا، حيث تستطيع أن تمنح الأكسجين الذي تحمله .

ب- تري بولي فوسفات الصوديوم ($Na_5P_3O_{10}$) :

تسهم هذه المادة، في رفع القدرة التنظيفية بحملها الهلامة المنظفة التي سوف يجرفها الماء، وكذلك تساعد في عزل أيونات الكالسيوم والماغنسيوم بتشكيل معقدات منحلة لا تترسب على النسيج في أثناء عملية الغسيل وتضاف إلى المنظف بنسبة 15% :

$$\left(\begin{array}{ccccccccccc} & & O^- & & & & O & & O^- & & \\ & & | & & & & \| & & | & & \\ O & = & P & - & C & - & P & - O - & P & = & O \\ & & | & & & & \| & & | & & \\ & & O^- & & & & O^- & & O^- & & \end{array} \right) Na_5^+$$

تري بولي فوسفات

(2) المواد المانعة لإعادة ترسب الأوساخ على الألبسة :

وأهمها كربوكسي مثيل السيللوز (CMC) أو مادة (التيلوز) . وتكمن أهمية هذه المواد في تشكيل هلامة حول المادة الملوثة ليصار إلى جرفها بالماء ، ولكن هذه المواد لا تستطيع بعثرة الملوثات ؛ لذلك فإن عملها يترافق وعمل المادة المنظفة وتضاف هذه المواد إلى المنظف بنسبة 3% .

(3) المواد المانعة للصدأ :

ومن أهم هذه المواد سيليكات الصوديوم (الماء الزجاجي) $Na_2Si_3O_7$، حيث تعطي للمنظف خواص مرغوب بها ؛ إذ تعمل كمواد مضادة للصدأ . على حين أن المادة المنظفة تؤدي إلى تآكل المعادن ، فيما تسعى سيليكات الصوديوم لإزالة هذا الصدأ إلى حد كبير .

وكذلك تساعد هذه المواد على تشكيل الرغوة ، وهناك بعض المركبات العضوية التي تملك الخاصة نفسها مثل استيرات الأحماض الفوسفورية والسلفون أميد ($- SO_2NH_2$) وتضاف هذه المواد بنسبة 10% تقريبًا.

(4) منظمات الإرغاء :

تضاف هذه المواد التي تملك خواص الفاعلية السطحية كمنظمة وضابطة للرغوة . فهي بذلك تثبت الرغوة وتمنع المنظف من إزالة دهن الجلد لذلك يبقى الجلد ناعمًا بعد الغسيل وتستعمل، هذه المواد أيضًا لزيادة لزوجة الشامبو والسوائل المنظفة، ومن أهم هذه المواد ألكيتول أميد الأحماض الدهنية (ديهيتون K) ولوريل إيثانول أميد .

$$CH_3 - (CH_2)_{10} - CO\ NH - CH_2 - CH_2 - OH$$

لوريل إيثانول أميد

وتضاف هذه المواد بنسبة 3% تقريبًا .

(5) المواد المبيضة :

تضاف من أجل جعل الغسيل الأبيض ناصع البياض، ومن ثم فهي تحسن مظهر بياض الأقمشة ، ومن أهم هذه المواد ، مادة بربورات الصوديوم $Na\ BO_3 . 4H_2O$ ويظهر تأثير هذه المادة في المحاليل الساخنة، حيث تتفكك وتعطي الأكسجين الوليد الذي يعمل على قصر الألوان .

(6) المبيضات الصباغية :

تضاف أحيانًا بعض الأصبغة العضوية التي تملك صفة التفلور وتعطي النسيج فيما بعد هيئة لامعة ، وذلك لقابليتها تحويل الأشعة فوق البنفسجية إلى أشعة مرئية ، ومن أهم المبيضات المستعملة هي :

(7) المواد المعطرة :

تجرى إضافة العطور إلي المنظفات في نهاية عملية التصنيع . وتستهلك صناعة المنظفات والصابون كميات لا بأس بها من العطور . وعند اختيار العطر المناسب يجب التنبه إلى عدة أمور منها لون المنتج . فإذا كان لون المنظف أصفرًا ، فيجدر بنا في هذه الحالة أن نضيف عطر الليمون ، أما إذا كان لون المنظف بنفسجيًا أو أزرقًا فيستحسن في هذه الحالة إضافة عطر البنفسج .

(8) المواد الطبية :

يضاف أحيانًا بعض المواد الطبية والعقاقير إلى الصابون أو الشامبو حيث تعطي هذه المواد أثرًا علاجيًا وطبيًا مثل دهن الصوف (اللانولين) من أجل تطرية الشعر والجلد . أو إضافة الليستين من أجل تغذيه بصلة الشعر . وأحيانًا تتم إضافة بعض المواد الطبية المطهرة مثل: الفينول، والكبريت، والفورمالدهيد لمعالجة بعض الفطريات وأمراض الجلد .

(9) صناعة الشامبو :

يعد الشامبو من المنظفات حديثة الوجود التي اتخذت مكانها في الأسواق بسرعة كبيرة . وبدأ الشامبو يحل محل الصابون تدريجيًا حيث يعطي للجسم أثرًا لطيفًا وللشعر نعومة وورونقًا جميلاً .

ولا يتأثر الشامبو بالمياه المستعملة على الإطلاق، ولاسيما المياه العسرة التي تحوي أيونات الكالسيوم والماغنسيوم . والشامبو يرغي ويذوب في الميـــاه الساخنة والباردة وهذا عائد إلى قوته التنظيفية .

وتتراوح نسبة المواد المنظفة الفعالة في الشامبو ما بين 15و30% حيث تتعلق النسبة السابقة باللزوجة وبالسعر المرغوب به . ويجدر بنا في هذا المجال أن نتطرق إلى مادة مهمة تضاف إلى الشامبو والمنظفات الأخرى هي كلوريـــد الصوديوم فقد وجد أن إضافة كلوريد الصوديوم بنسبة تتراوح مـــا بـــين 3و5 تسبب زيادة في لزوجة المنظف زيادة ملحوظة .

ويفضل أن نضيف للشامبو عند تحضيره بعض المواد الحافظـــة مثـــل: المحلول المائي للفورمالدهيد من أجل منع فساد الـــشامبو ، أو مـــادة بنـــزوات الصوديوم وذلك من حيث هي مواد حافظة .

ويجوز فـــي صـــناعة الـــشامبو أن نخلـــط عـــدة مـــواد فعالـــة مـــع بعضها بعضًا مع العلم أنه لا يجوز على الإطلاق خلط مـــادة فعالـــة أنيونيـــة مع مادة فعالة كاتيونية لاخـــتلاف الـــشحن، وبـــذلك تعطـــل إحـــدى المـــواد المادة الأخرى .

* * *

"الأسئلـة"

1- ما هي المواد التـــي تنتمـــي فـــي الوقـــت الحاضـــر إلـــى المنظفـــات الصناعية ؟ تحدث عنها موجزًا .

2- تحدث عن أقسام المواد الفعالة سطحيًا والمستخدمة في صناعة المنظفات الصناعية .

3- كيف يصنع الدوديسيل بنزن سلفونات ؟ وإلى أي نوع مـــن المنظفـــات ينتمي ؟

4- تكلم عن صناعة سلفونات الألكيل وسلفانات الألكيل .

5- اشرح كل ما تعرفه عن المبيضات الضوئية المـــستخدمة فـــي صـــناعة المنظفات .

6- تحدث عن المنظفات غير الأيونية . واذكر مجموعة منها واشرحها .

7- ما المواد المضافة إلى المواد الفعالة سطحيًا لتصنيع محضرات الغسيل . عدّدها واشرحها مفصلة

8- كيف يمكن صناعة (تحضير) الشامبو ؟ واذكر أهم أنواعه .

9- اذكر وصفة وتركيب كل نوع من أنواع الشامبو .

10- كيف يتم تحضير المسحوق المنظف مع ذكر وصفة له ؟

11- كيف يمكن تحضير معاجين التنظيف مع ذكر وصفة لها ؟

12- تكلم عن كيفية تحضير السوائل المنظفة مع ذكر وصفة تركيب لها . وبين كيف يمكن منع تجمد السائل في فصل الشتاء ؟

* * *

الباب الثامن

صناعة الروائح العطرية

مقدمـــــــة :

استعمل الإنسان العطور منذ سبعة آلاف سنة . ومـــع مـــرور الـــزمن تطورت صناعة العطور فأصبحت تلائم كل عصر ، فمنذ أقدم العصور استخدم البخور من أجل التقرب إلى الآلهة ، وما زالت هذه الطريقة تستخدم حتـــى الآن عند بعض الطوائف .

وقد سيطر العرب سيطرة واسعة علي صناعة العطور ، فقد كان العرب يستوردون المواد الأولية من الهند وجنوب آسيا ، ويقومون بتصنيعها ومن ثـــم يصدرونها إلى أوروبا وأفريقيا ، وبقيت صناعة العطور من الأسرار التجاريـــة عند العرب قرونًا عدة .

ومن أهم الاكتشافات التي قام بها العالم العربي ابـــن ســـينا ، اكتـــشافه طريقة لتقطير ماء الورد من أجل استخلاص روح العطر أي: الزيت العطري، وبدأت صناعة العطور تتقدم وتتطور تقدمًا وتطورًا واسعين .

وتوسع الإنسان في استخلاص مشتقات هذه الـــصناعة، حيـــث انتقـــل منها إلى صناعة مستحضرات التجميل، وأخذت تحمـــل هـــذه المستحـــضرات أسماء شتى.

ولا تحتاج صناعة العطور ومستحضرات التجميل في الحقيقة إلى آلات وأجهزة ضخمة ولكنها تحتاج إلى ذوق وفـــن وإحـــساس مرهـــف، ولاســـيما نحو المركبـــات التـــي يـــتم خلطهـــا وتـــصنيعها للحـــصول علـــى الـــروائح

العطرية المطلوبة . وتعرف العطور بأنها مواد كيميائية تؤثر في حاسة الشم عند الإنسان مما يؤدي إلى انتعاش النفس البشرية بها .

خواص الزيوت العطرية :

الزيوت العطرية مركبات كيميائية تملك رائحة ذكية ، وسميت بالزيوت لأنها تشبه الشحوم والزيوت النباتية بالأثر الذي تتركه في قطعة من الورق وتشبه الزيوت العطرية الزيوت الأخرى في كثير من الصفات مثل: انحلالها التام في الكحولات والأثيرات والكلورفورم، وهي لا تذوب في الماء ، وعند تعرض الزيوت العطرية للهواء أو للضوء، يتغير لونها وتزداد لزوجتها وتسوء رائحتها وبذلك نقول : إن هذه الزيوت قد تزنخت .

مصادر الزيوت العطرية :

تقسم مصادر الزيوت العطرية إلى ثلاثة أقسام رئيسية هي :

أ- زيوت ذات منشأ حيواني .

ب- زيوت ذات منشأ نباتي .

ج- زيوت ذات منشأ صناعي .

وتسمى الزيوت العطرية المستخرجة من النباتات أو الحيوانات بالزيوت العطرية الطبيعية ، أما الروائح العطرية المستخلصة صناعيًا ، فتسمى بالزيوت العطرية الصناعية ، وفيما يأتي شرح مبسط لكل نوع على حده .

أولاً : الزيوت العطرية ذات المنشأ الحيواني :

تعد الزيوت العطرية ذات المنشأ الحيواني من أقدم العطور التي استعملها الإنسان ، وتتميز هذه الزيوت بروائحها العطرة والمحببة إلى النفس البشرية . وتستعمل أغلب الزيوت العطرية

ذات المنشأ الحيواني الآن في تثبيت الـروائح النباتيـة ، وفيمـا يلـي أهـم أنواع هذه الزيوت :

أ- المســـك :

يستخلص المسك من إفراز حيوان يسمى غزال المسك ويعد المسك من أقدم العطور المعروفة . والموطن الأصلي لغزال المسك هضبة التيبت . وهـذا الحيوان يحب العزلة ، ويتم استخراج المسك منه عن طريق ذبحه . وانتـشال الغدة المسكية وتجفيفها تحت أشعة الشمس من أجل إظهار رائحة المسك الحقيقية

ويستعمل المسك حاليًا فـي تعطيـر الـصابون وبعـض الأنـواع من الزيوت العطريـة النباتيـة ، والمـسك الطبيعـي يـذوب فـي المـاء ، وقد تمكن العلماء حاليًا من تحضير المـسك صـناعيًّا ، ولكنـه أقـل جـودة من المسك الطبيعي .

ب- العنبــــر :

يـستخلص زيـت العنبـر مـن معـدة حـوت العنبـر ، والعنبـر لا يـذوب فـي المـاء ، وإنمـا يـذوب فـي المـذيبات العـضوية مثـل : الكحول الأثيلي وثنائي مثيل أيثر . ويملـك العنبـر رائحـة قويـة لا تـزول بسهولـة .

لـذلك يـستعمل العنبـر مثبتًـا لـبعض أنـواع العطـور الممتـازة وحاليًا يحـضر العنبـر صـناعيًا ، ولكـن رائحتـه تختلـف عـن رائحـة العنبر الطبيعي ، كما أنه أقل جودة منه .

جـ- الكاستور :

الكاستور إفراز غددي لحيوان مائي يطلق عليه اسم كلب البحر . وتوجد الغدد التي تحوي الكاستور في كل من الذكر والأنثـي . حيـث تؤخـذ الغـدد

وتعرض لأشعة الشمس وبذلك يتحول لون الإفرازات من سائل أبيض إلى سائل أحمر . ويتصف الكاستور بطعمه المر ، ويستعمل حاليًا مثبتًا للروائح النباتية ولا يستعمل الكاستور إلا بعد تمديده بالكحول .

ثانيًا : الزيوت العطرية ذات المنشأ النباتي :

وهي التي تستخرج من النباتات . وتعد من أجود الزيوت العطرية وأذكاها ، وتوجد الزيوت العطرية في أغلب أجزاء النبات . حيث توجد في بعض الأنواع من النباتات في الأزهار مثل الياسمين، وبعضها الآخر في الأوراق مثل النعناع، وغيرها في الثمار مثل قشر الليمون، أو في الجذور، مثل: العرقسوس، أو في البذور، مثل: اليانسون، أو في سيقان بعض النباتات، مثل: القرفة أو في جذوع الأشجار، مثل: خشب الصندل، وقد توجد في جميع أجزاء النبات، مثل: حشيشة الليمون .

وتضم المملكة النباتية عددًا كبيرًا من الزيوت النباتية العطرية نذكر منها :

أ- زيت النعناع :

وهو من أشهر الزيوت العطرية المعروفة ، ويملك زيت النعناع رائحة لطيفة ومنعشة. ويستخرج من أوراق النعناع بالتقطير ، وإذا وضع زيت النعناع في أنبوب اختبار وأحيط بالثلج من جميع أطرافه، ترسبت بلورات صغيرة منه. ويطلق على هذه البلورات اسم المنتول .

ويمتاز المنتول بطعم النعناع المميز ويملك خواص مطهرة . ويستخدم زيت النعناع بكميات كبيرة في الصناعة ولا سيما في تحضير معاجين الأسنان والمشروبات الروحية وصناعة الأدوية .

ب- زيت الياسمين :

وهو من أجود أنواع الزيوت العطرية . ويدخل زيت الياسمين في معظم مركبات الروائح العطرية . ويتم الحصول على زيت الياسمين بطريقة الاستخلاص بالمذيبات .

وزيت الياسمين عديم اللون وهو يملك رائحة عطرة منعشة للنفس البشرية وهو غالي الثمن . وتبلغ كثافته 1.02ج/مل . وحاليًا يحضر زيت الياسمين صناعيًا . والزيت الصناعي المحضر أقل جودة من الزيت الطبيعي . ويستخدم زيت الياسمين في صناعة الروائح العطرية وفي تحضير مساحيق التجميل ، ويدخل بكميات بسيطة في تحضير بعض الأطعمة .

جـ- زيت الورد :

يعد زيت الورد من أهم الزيوت العطرية شائعة الاستعمال وهو يستخرج من أوراق الورد بالتقطير، أو بالاستخلاص باستخدام المذيبات. وهناك أنواع مختلفة من الورد الذي يستخرج منه هذا الزيت.

وزيت الورد حساس جدًا، فهو يتأثر سريعًا في حال وجود زيت عطري آخر، وكذلك يتأثر بالحرارة وبالضوء الشديد، وهو غال جدًا لأن إنتاج كيلو جرام واحد من زيت الورد يحتاج إلى ما يقارب من ثلاثة آلاف وخمسمائة كيلو جرام من بتلات الورد .

ويستخدم زيت الورد في تحضير معظم الروائح العطرية . ويستعمل قليلاً في تحضير بعض الصناعات الغذائية مثل: المشروبات الغازية، وبعض أنواع معاجين الأسنان .

ويحضر زيت الورد حاليًا صناعيًّا بكميات تجارية ، ولكن الزيت الصناعي أخف من الزيت الطبيعي وأرخص ثمنًا منه .

د- زيت البنفسج :

زيت البنفسج من أجمل الزيوت العطرية وألطفها، ويستخرج هذا الزيت من زهور البنفسج . وهو غالي الثمن بشكل خيالي، ويعود سبب ذلك إلى انخفاض نسبة الزيوت المستخلصة من زهوره.

فنحن نحتاج لإنتاج (50) جرامًا من زيت البنفسج مثلاً إلى ألف كيلو جرام من أزهاره ويتراوح لونه ما بين الأبيض والأزرق الكاشف . ويستخدم زيت البنفسج في صناعة بعض العطور الخفيفة الفاخرة ، وقد يستخدم في بعض الأحيان لتعطير بعض أنواع الصابون الممتازة .

هـ- زيت الليمون :

يملك زيت الليمون رائحة عطرية ممتازة فهو مهدئ للنفس ويدعو إلى الرومانسية، ويستخرج زيت الليمون من قشور الليمون وأزهاره بطريقة العصر أو التقطير، وزيت الليمون أصفر اللون، وله رائحة منعشة، ويذوب بسهولة في الكحول الأثيلي، وهو يدخل بنسبة مرتفعة في تحضير ماء الكولونيا .

ويستخدم زيت الليمون في إنتاج بعض أنواع الروائح العطرية كما يستخدم في صناعة المنظفات لتعطير السوائل المنظفة والشامبو . ويدخل بنسبة بسيطة في صناعة المواد الغذائية كمادة ذات نكهة .

و- زيت الكافور :

يستخرج زيت الكافور من أوراق نبات الكافور وأغصانه باستخدام عملية التقطير ، ويستعمل زيت الكافور مطهرًا ويدخل بنسبة لا بأس بها في صناعة الروائح العطرية مثبتًا ، وقد تمكن العلماء من تحضير زيت الكافور صناعيًا .

ثالثًا : الزيوت العطرية ذات المنشأ الصناعي :

نظرًا لتزايد عدد السكان في العالم تزايدًا كبيرًا ، وعدم كفاية كل من المصدرين النباتي والحيواني مما يقدمانه من زيوت وروائح عطرية . بدأ العلماء يدرسون تلك الزيوت دراسة كيميائية – فيزيائية ، لمعرفة تركيبها وإمكانية تحضيرها معمليًا .

وقد تبين فيما بعد أن معظم الزيوت العطرية تحوي التربينات التي تملك تلك الرائحة المنعشة واللطيفة . والتربينات هيدروكربونات تملك الصيغة العامة $C_{10}H_{15}$. وقد تبين بعد ذلك وجود بعض الأنواع من التربينات تحوي الأكسجين ، وقد توصل العالم بوزيكا إلى نتيجة مفادها أن معظم التربينات مؤلفة من عدد من الجذور تحوي خمس ذرات من الكربون مرتبطة ببعضها بعضًا رأسًا لذيل ، أو رأسًا لرأس أو ذيلاً لذيل :

ذيل رأس

الأيزوبرين تربين

أ- أحاديات التربين المفتوحة اللا حلقية :

وهي تستخدم مباشرة في صناعة الروائح العطرية لما تملكه من روائح ذكية وتضم هذه المجموعة عددًا كبيرًا من المركبات نذكر منها :

CH_2OH

CHO

زيت الليمون (سيترونيلان)

زيت الورد (جيرانون)

زيت الريحان (أوسيمين)

زيت الغار (فيرسين)

OH

زيت اللاوندا (لينالوك)

CH_2OH

(نيرول)

CHO

زيت رائحة الليمون (سيترال)

ب- أحاديات التربين أحادية الحلقة :

وهي كثيرة الانتشار في الطبيعة . وتستخدم استخدامًا رئيسيًا في صناعة الروائح العطرية ، وتضم هذه المجموعة عددًا كبيرًا من المركبات نذكر منها :

O

OH

H_3C CH_3

تربنيول

ليمونين

كارفون

زيت النعناع (نتول)

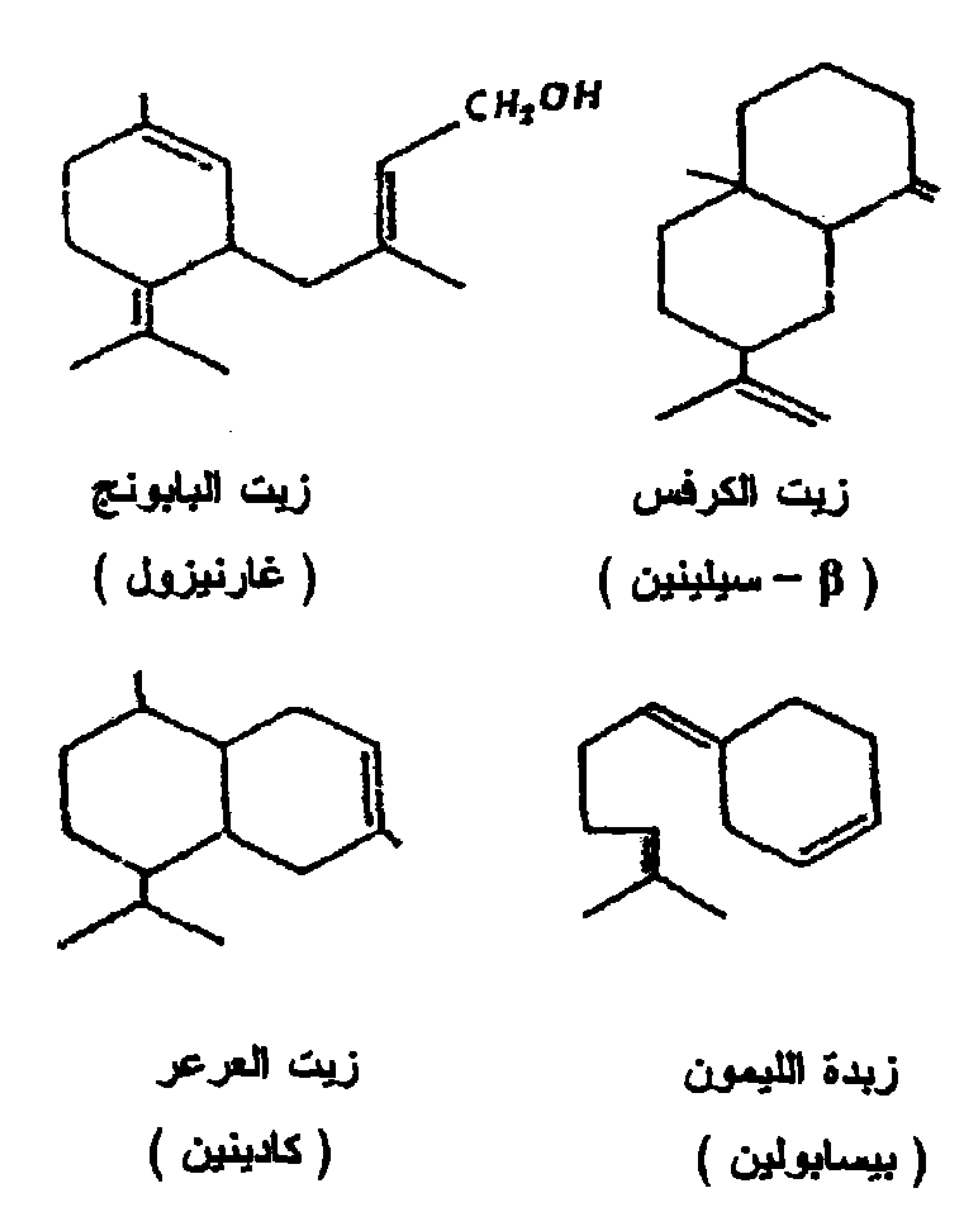
جـ- أحاديات التربين ثنائية الحلقة :

تملك هذه المجموعة الصيغة العامة $C_{10}H_{16}$ وهي كثيرة الانتشار في الطبيعة وتملك معظم مركبات هذه المجموعة روائح ذكية .وتستخدم في صناعة الروائح العطرية أو مثبتات للروائح نذكر منها :

فينكان   كافور   بيتان   تويان

د- سيسكوتيربينات :

وتضم هذه المجموعة تربينات غير حلقية وتربينات أحادية الحلقة أو ثنائية الحلقة أو ثلاثية الحلقات . ومعظم هذه المركبات تملك روائح عطرية نذكر منها :



طرق استخلاص الزيوت العطرية من النباتات :

هناك طرق عدة لاستخلاص الزيوت العطرية من النباتات منها :

1- طريقة التقطير بالبخار :

تؤخذ الخامات النباتية من أزهار وأوراق ولحاء وتطحن ثم توضع على سلال كبيرة مثقبة ومعلقة داخل أجهزة التقطير المصنوعة من الفولاذ غير القابل للصدأ، ثم يمرر خلال السلال تيار كثيف من بخار الماء ، حيث يقوم البخار بجرف الزيوت العطرية من الخامات النباتية .

ثم يؤخذ البخار الحاوي الزيوت العطرية إلي أجهزة التكثيف حيث يتكاثف البخار ويتحول إلى سائل ، ثم يؤخذ هذا السائل إلى أجهزة فصل من أجل فصل الماء عن الزيت العطري ، وتعد هذه الطريقة من الطرق المستمرة والاقتصادية لأنها لا تحتاج إلا إلى البخار والوقود .

ولكن من مساوئ هذه الطريقة أننا لا نستطيع استخلاص جميع الزيوت النباتية العطرية بها ؛ لأن بعض الزيوت العطرية تتحلل بالحرارة أو تتميأ بوجود الماء ، ومن ثم تفقد قيمتها من حيث هي زيوت عطرية .

2- طريقة الامتصاص :

وهي طريقة حديثة وتطبق لاستخلاص الزيوت العطرية التي لا يمكن استخلاصها بطريقة التقطير بالبخار ، وتجرى العملية الصناعية وفق ما يأتي: حيث نأخذ الأزهار ونخلطها بالزيوت النباتية، أو زيت فول الصويا مثلاً: المسخنة إلى الدرجة 60°م في قدور كبيرة مجهزة بخلاطات قوية .

حيث تتحطم الخلايا الحاوية للزيوت العطرية ويخرج الزيت العطري منها ويمتص بالزيت النباتي ، وعند التأكد من نهاية عملية الامتصاص نأخذ

المزيج إلى مرشح لفصل بقايا النباتات عن الزيت النباتي، ثم نأخذ الزيت النباتي ثانية ونضيف إليه كمية مناسبة من الأزهار ، لرفع تركيز الزيت العطري فيه .

ونكرر العملية مرات عدة حتى التأكد من تمام إشباع الزيت النباتي بالزيت العطري ، ثم يؤخذ المزيج الزيتي إلى أجهزة تقطير وفصل من أجل فصل الزيت العطري عن الزيت النباتي ، ومن مساوئ هذه الطريقة : أن هناك احتمالاً كبيرًا لحدوث تزنخ الزيت النباتي المستعمل مما يؤدي إلى إعطاء رائحة غير مستحبة للزيت العطري .

3- طريقة الاستخلاص بالمذيبات :

وتعد هذه الطريقة من أفضل الطرق المستخدمة لما تملكه من سهولة وهي تستخدم لاستخلاص الزيوت العطرية من الأزهار الرقيقة كالياسمين والنرجس، ويجب أن تتوافر في المذيبات المستخدمة في هذه الطريقة المواصفات الآتية :

(أ) ألا يترك المذيب وراءه أية رائحة في الزيت العطري المستخلص .

(ب) أن يملك المذيب درجة غليان منخفضة نسبيًا لفصله بسهولة عن الزيت العطري بالتقطير

(ج) أن يتمتع المذيب بإذابة جيدة للزيوت العطرية، وأن يحل أقل كمية ممكنة من الشوائب غير المرغوب بها .

(د) يجب أن تكون المذيبات المستخدمة نقية جدًا ؛ لأن وجود الشوائب يؤثر في جودة الزيت العطري المستخلص وتتم الطريقة الصناعية كما يأتي :

ندخل في مراجل كبيرة كمية مناسبة من الأزهار . توضع الأزهار فوق صوان مثقبة موجودة داخل المراجل . ثم نضخ المذيب المناسب عبر المرجل ببطء شديد فيتخلل في جميع الصواني من أعلى إلى أسفل.

وبعد ذلك يؤخذ المذيب إلى أبراج التقطير ، لفصل الزيت العطري عن المذيب ، ثم يعاد المذيب ثانية إلى المرجل لاستخلاص معظم الزيوت العطرية الموجودة في الأزهار وتكرر هذه العملية ثلاث مرات حتى التأكد تمامًا من استخلاص جميع الزيوت العطرية .

وتجمع الزيوت العطرية كافة وتحل في الإيثانول، ثم يرشح ما سبق من أجل فصل المركبات الشمعية غير الذوابة في الكحول ، ثم نفصل الزيت العطري عن الكحول بالتقطير المجزأ .

4- طريقة العصر :

تستخدم هذه الطريقة من أجل استخلاص الزيوت العطرية من قشور الثمار، مثل: قشر الليمون، والبرتقال، واليوسفي واليارينج ؛ لأن هذه الزيوت تتأثر بالحرارة لذلك لا يمكن تطبيق الطرق السابقة عليها ، كما أن طريقة الاستخلاص هذه تشبه كثيرًا طريقة استخلاص الزيوت النباتية حيث تستخدم لأجل ذلك مكابس آلية .

وتجمع قشور الثمار وتنظف جيدًا من الأتربة والأوساخ ، ثم توضع داخل المكبس وتعصر بقوة بحيث يسيل الزيت الخام من أسفل المكبس، ثم تؤخذ الزيوت الخام إلى قسم المعالجة لفصل الزيت العطري عن الشوائب وتعد هذه الطريقة اقتصادية ؛ لأن الزيت العطري المستحصل هو ناتج ثانوي في مصانع تحضير الأغذية .

صناعة الروائح العطرية :

تعتمد صناعة الروائح العطرية على الحس الذوقي عند الإنسان . وهي تعتمد كثيرًا على مهارة الإنسان واختياره للزيت العطري المناسب أو لمجموعة

معينة من الزيوت العطرية بحيث تخلط بعضها بعضًا لإعطاء روائح عطرية ممتازة .

وقبل البدء في عملية صناعة الروائح العطرية يجب أن تتوافر المواد الآتية :

أ- الزيوت العطرية .

ب-المذيب.

ج- الماء.

د- المثبتات.

هـ- الصبغات الملونة.

أ- الزيوت العطرية :

هي مركبات كيميائية ذات رائحة لطيفة ومقبولة وتتصف الزيوت العطرية بتطايرها ، وهي ضعيفة الذوبان في الماء ، ولكنها سهلة الذوبان في المذيبات العضوية مثل: الأيثرات والكحولات والكيتونات .

ب- المذيبات :

وهي من أهم المواد المستعملة في صناعة الروائح العطرية لما تملكه من ميزات اقتصادية تخفف من الكلفة الكلية . ما دامت الزيوت العطرية مرتفعة السعر، لذلك يجري تخفيفها بالمذيب المناسب ، فضلاً عن أن هناك بعض الزيوت العطرية لا تنشر شذاها إلا إذا كانت ممدودة .

ويجب أن يتمتع المذيب العضوي المستخدم في صناعة الروائح العطرية بالصفات الآتية : أن يكون غير سام، وأن يملك درجة تبخر متوسطة ليدوم عبقه أطول مدة ممكنة وألا يتفاعل

مع الزيوت العطرية المذابة فيه ، وألا يملك تأثيرًا ضارًّا في جلد الإنسان أو شعره .

وقد وجد أن الكحول الإثيلي (C_2H_3OH) هو من أفضل المذيبات المستخدمة في صناعة الروائح العطرية لتمتعه بأغلب الصفات المطلوبة ، وقبل استخدام الكحول الإثيلي يجب أن نقوم بتخفيفه وتمديده بالماء المقطر وعمومًا يفضل استخدام الكحول الإثيلي بقوة 80 درجة كحولية أي أن تركيزه 80٪ حجمًا .

جـ- المـاء :

يضاف الماء المقطر بكمية محددة بدقة إلى المحلول الكحولي إضافة تدريجية وبطيئة مع التحريك ، ويجب التنبه إلى مسألة مهمة هي عدم استخدام الماء العادي مطلقًا لما يحويه من أيونات قد تؤثر سلبًا في صناعة الروائح العطرية .

د- المثبتـات :

هي مركبات كيميائية تضاف إلى الروائح العطرية؛ بهدف تثبيت العطور وإبقاء شذاها أطول مدة ممكنة، وتملك المثبتات درجات غليان مرتفعة وعند مزجها بمواد أكثر تطايرًا فإنها تعمل على التخفيف من سرعة تبخر هذه المواد ، وتقسم المثبتات إلى أنواع عدة وهي :

(1) المثبتات النباتية :

وهى مستخرجة من المملكة النباتية، مثل: زيت الصندل، وزيت جوز الطيب، وزيت القرنفل ، وتملك هذه الزيوت درجات غليان مرتفعة .

(2) المثبتات الحيوانية :

وهي الأكثر انتشارًا وتستعمل بكميات كبيرة، ومن أهم هـذه المثبتـات: العنبر والمسك ، ويجب استعمال هذه المثبتات بكمية ضـئيلة جـدًا، أو بـشكل محلول مخفف حتى لا تؤثر فيها رائحة الزيت العطري المستخدم فتفسده .

(3) المثبتات الاصطناعية :

وهى منتجات حديثة نوعًا ما، وتتصف بكونها عديمة الرائحة، أي أنهـا لا تؤثر في رائحة الزيت العطري المستخدم، وحاليًا تـستخدم هـذه المثبتـات بكميات كبيرة في صناعة الروائح العطرية ، ومن أهم هذه المثبتات :

الأسـيتوفينون $C_6H_5-CO-CH_3$ ، وحمـض البنزونيـك C_6H_5-COOH ، وحمض السيناميك فثالات الأثيل .

هـ - المـواد الملونـة :

ينبغي – في أثناء عملية صناعة الروائح العطريـة – اختيـار اللـون المناسب للرائحة، وفي معظم الأحيان يستخدم اللون الأصفر واللون الأخضر ، وأصبح الآن بإمكان أي كيميائي اختيار اللون المناسب مـن خـلال الأصـبغة الصناعية ، التي تتراوح ألوانها ما بين الأبيض والأسود .

وتعد صبغة الآوز من أهم الأصبغة المستعملة في صناعة مستحضرات التجميل والروائح العطرية، ويجب أن تتوافر في المادة الملونة والمستعملة فـي صناعة الروائح العطرية الصفات الآتية : أن تكون المواد الملونة غير سـامة، وألا تسبب أية حساسية وخصوصًا على الجلد، وألا تؤثر على رائحـة الزيـت العطري المستخدم، وألا تترك أية ألوان على جلد الإنسان بعد تبخـر المـذيب، وأن تتناسـب ورائحـة العطـر، فـإن كـان الزيـت العطـري

المستخدم مثلاً زيت الليمون فيجب أن تكون المادة الملونة صفراء ، أما إذا كان الزيت العطري هو زيت البنفسج فيجب أن تكون المادة الملونة بنفسجية اللون .

صناعة ماء الكولونيا :

يعد ماء الكولونيا من أخف أنواع العطور . وماء الكولونيا كثير الاستعمال وخصوصًا في الصيف . وهى مهدئة للأعصاب ومنعشة ويستعمل ماء الكولونيا كمطهر ، وقبل البدء بصناعة ماء الكولونيا علينا أن نختار الزيوت العطرية المناسبة .

وأفضلها على الإطلاق زيت الليمون، وزيت البرجموت، وزيت زهر البرتقال ، ويضاف إلى الزيوت العطرية المطلوبة الكحول الإثيلي والماء والمواد الملونة .

ونلاحظ أن الكولونيا تحوي تركيزًا منخفضًا من الزيوت العطرية إذ يتراوح تركيز الزيوت فيها ما بين 20 و 30 ج/ل . ولإنتاج بعض الأنواع الفاخرة من الكولونيا يجري تقطير الكحول الإثيلي والزيت العطري ثم تضاف المواد المتبقية بعد ذلك .

صناعة روائح اللوسيون :

يستخدم اللوسيون في تعطير جسم الإنسان وشعره وملابسه . وتبلغ نسبة الزيوت العطرية فيه ما بين 5 و 8 جرامًا / 100 سم3 كحول . واللوسيون الطبيعي أساسه البنفسج والزنبق والياسمين والورد والجاردينا والميموزا .

وطريقة عمل اللوسيون مشابهة جدًّا لطريقة عمل الكولونيا ، وتستعمل المثبتات بكثرة في أثناء صناعة روائح اللوسيون .

وفيما يأتي عدد من الوصفات المناسبة لتحضير روائح اللوسيون :

إن طريقة عمل اللوسيون قريبة جدًّا من طريقة صناعة ماء الكولونيا . إلا أنها تختلف عنها بإضافة المثبت . لذلك تجري في البداية إذابة المثبت بقليل من الإيثانول، ثم نضيف الزيوت العطرية إلى الإيثانول المتبقي، ونخض ما سبق جيدًا حتى تمام الامتزاج .

ثم نسكب محلول المثبت قطرة فقطرة، وفي كل إضافة نخض المزيج جيدًا، ثم نختبر مدى تأثر الرائحة بإضافة المثبت حتى يصبح المزيج ذا رائحة منعشة ولطيفة . عندئذ نوقف سكب محلول المثبت . ويفضل عادة تخفيف المثبت بالكحول الإثيلي وتركه أسبوعين في مكان مظلم قبل استعماله .

صناعة روائح الأكستريه :

تستعمل روائح الأكستريه في تعطير المناديل والقبعات ومراوح السيدات، ويكون تركيز الزيت العطري فيه ما بين 10 و 20 ج / 100 سم3 كحول .

والأكستريه الطبيعي يتألف من نوع واحد، أو من نوعين على الأكثر من الزيوت العطرية مثل: زيت الفل، أو زيت الورد، أو الياسمين، أو البنفسج، أو الزنبق، وطريقة عمل الأكستريه مشابهة تمامًا لطريقة عمل اللوسيون . ويفضل إضافة المثبتات عند صناعة الأكستريه . وفيما يأتي تراكيب عدة لصناعة الأكستريه :

الوصفة رقم I	الوصفة رقم II
6 ج زيت النرجس 6 ج زيت الياسمين 1 ج مسك (مثبت) 100 ج كحول إثيلي 13 ج ماء مقطر	12 ج زيت البنفسج 4 ج زيت الياسمين 2 ج زيت الورد 1 ج مسك (مثبت) 150 ج كحول إثيلي 7 ج ماء مقطر

* * *

"الأسئلـة"

1- عدد أهم مصادر الزيوت العطرية ، مع ذكر بعض الأمثلة .

2- تحدث عن الزيوت العطرية ذات المنشأ الحيواني ، مع إعطاء أمثلة عليها.

3- اشرح كل ما تعرفه عن الزيوت العطرية ذات المنشأ النباتي، مع ذكر بعض أنواعها .

4- تحدث عن الزيوت العطرية ذات المنشأ الصناعي واكتب الصيغ الكيميائيـة لأهم أنواعها .

5- تكلم على صناعة التربينات، وبين كيف يتم تحضير مركب السيترال .

6- اكتب المعادلات الكيميائية لمراحل تـصنيع الكـافور. واذكـر الكواشـف المستخدمة لهذا الغرض .

7- كيف يمكن تصنيع المنتول (زيت النعناع) ؟ اكتب المعادلات .

8- تحدث عن أهم الطرق المتبعة لاستخلاص الزيوت العطرية من النباتات .

9- تكلم مفصلاً أهم المواد المستعملة في صناعة الروائح العطرية .

10- كيف يمكن تحضير ماء الكولونيا؟ مع ذكر وصفة تركيبيه لها .

11- اكتب وصفتين لتركيب روائح اللوسيون ، واشرح الطريقة .

12- تكلم على روائح الأكستريه واكتب وصفة تركيبيه لها .

* * *



الباب التاسع

صناعة الدهون والزيوت

مقدمـــــــة :

تنتشر الدهون والزيوت انتشارًا واسعًا في الطبيعة ، حيث تدخل في تركيب أجسام كل من: الإنسان، والحيوان، والنبات، والكائنات الحية الدقيقة ، ويطلق عليها اسم المواد الدسمة .

وتعد النباتات الحولية أكبر مصدر للزيت حاليًا، مثل: فول الصويا، وبذور القطن، وعباد الشمس، وبذور الخروع، والذرة ، أما النباتات المعمرة فإنها تكون المصدر الثاني للزيوت النباتية، مثل: جوز الهند، ونوى النخيل والزيتون .

ونجد أن مصادر الدهون الحيوانية يمكن جمعها تجاريًّا من ثلاثة أنواع من الحيوانات وهي البقر، والغنم، والخنزير . وبالرغم من أن الدواجن تحتوي الدهن إلا أننا لا نلجأ إلى استخلاصه تجاريًّا .

وهناك بالإضافة إلى ذلك زيوت يتم إنتاجها من حيوانات بحرية، مثل: زيوت الأسماك الصغيرة ، مثل: زيت سمك السردين، والرنجة، أو من بعض الحيتان الكبيرة مثل زيت كبد الحوت .

وتتمتع المواد الدسمة بصفة خاصة فهي زيتية أو دهنية من حيث الملمس، وتترك على الورق بقعًا ذوات أشكال مميزة ، وتكون الزيوت بشكل عام سائلة عند الدرجة 20°م ، أما الدهون فتتحول عند الدرجة 40°م من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة .

ويطلق على هذه المركبات أحياناً اسم جليسريدات ، حيث يدل هذا الاسم على أن هذه المركبات هي في حالة أسترات ، ويدخل في تركيب الجليسريدات الثلاثية عدة عشرات من الأحماض الدهنية التي تتألف جزيئاتهـا مـن 16 ذرة كربون فأكثر .

ويكثر وجود حمض الأولييك بنسبة كبيرة في الزيوت النباتيـة، حيـث يوجد في زيت الزيتون، وزيت الفول السوداني، ودهن البقر ، ويلي ذلك حمض الأولييك من حيث الوجود حمض البالميتيك الذي يوجد في زيت نوى النخيـل، ودهن البقر، والغنم .

وتقسم الجليسريدات الموجودة في الطبيعة إلى :

1- جليسريدات بسيطة :

حيث تتألف المادة الدسمة من نوع واحد من الحمض الـدهني الدسـم . مثل ثلاثي الأولييين :

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3 \\ | \\ CH - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - (CH_3)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3 \\ | \\ CH_2 - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3 \end{array}$$

2- جليسريدات مختلطة :

لا تكون الأحماض الدسمة الداخلـة فـي تركيـب هـذا النـوع مـن الجليسريدات من نوع واحد ، وإنما تتألف من عدة أنواع من الأحماض الدهنية مثل: بالميتو – زيتاتو – شمعين :

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\quad\quad\;\; O \\
\quad\quad\quad\quad\;\; \| \\
CH_2 - O - C - C_{15}H_{31} \\
| \quad\quad\quad\;\; O \\
| \quad\quad\quad\;\; \| \\
CH - O - C - C_{17}H_{33} \\
| \quad\quad\quad\;\; O \\
| \quad\quad\quad\;\; \| \\
CH_2 - O - C - C_{17}H_{35}
\end{array}
$$

الخواص العامة للزيوت والدهون :

1- تملك كل الدهون والزيوت كثافة أقل من الماء، أي أقل من (1) ؛ لذلك فإن الزيوت والدهون تطفو على سطح الماء دائمًا .

2- إن الزيوت والدهون رديئة التوصيل للحرارة ، فهي تساعد على حفظ حرارة الجسم .

3- معظم الدهون والزيوت النقية لا طعم لها ولا رائحة . أما عند وجود أي طعم أو رائحة في هذه المواد . فهذا مرده إلى وجود بعض الشوائب المختلفة بها .

4- إن قوام المواد الدسمة يعتمد على نوع ما يدخل في تركيبها من أحماض دهنية، فإذا كانت الأحماض الدهنية مشبعة فهذا يعني أن الدهن بحالة صلبة مثل دهن الغنم ، أما الزيوت فإنها تملك أحماضًا دهنية غير مشبعة مثل زيت الزيتون .

لذلك فهي تتواجد بحالة سائلة عند الدرجة العادية من الحرارة . وقد لوحظ أن الجليسيريدات التي يدخل في تركيبها نسبة

كبيرة من الأحماض الدهنية المشبعة تملك درجات انصهار أعلى من درجات انصهار الأحماض الدهنية المشبعة .

5- إن معظم الدهون والزيوت تتحلل بواسطة الأحماض أو الخمائر إلى أحماض دهنية وجليسيرين .

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - R_1 \\ | \\ CH - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - R_2 \\ | \\ CH_2 - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - R_3 \end{array} \xrightarrow[H_2O]{\text{خميرة الليبان}}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + R_1 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH + R_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH + R_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH$$

6- لا تذوب الزيوت والدهون مطلقًا بالماء ، ولكنها تذوب بسهولة في المذيبات العضوية، مثل: الكلورفورم والبنزول، والأيثر والأيثر البترولي، وغير ذلك .

التركيب الكيميائي للمواد الدسمة :

تتألف المواد الدسمة من المواد الآتية :

(أ) الأحماض المشبعة :

إن أكثر الأحماض المشبعة انتشارًا هي التي يتراوح فيها عدد ذرات الكربون من 6 إلى 22 ذرة ومن أهمها :

أ- **حمض البالمتيك ($C_{15}H_{31}COOH$)** ، حيث يوجد في زيت النخيل، ودهن الحيوان .

ب- **حمض اللوريك (الغار) $C_{11}H_{23}COOH$** ، ويوجد في أوراق الغار.
جـ - **حمض الشمع $C_{17}H_{35}COOH$** ، ويوجد في دهن البقر .

(ب) الأحمـــــاض غير المشبعـــــة :

تصنف هذه الأحماض بحسب عدد الروابط المضاعفة الموجـودة فـي السلسلة الكربونية للحمض :

أ- حمض الأوليليك $(C_{17}H_{33}COOH)$ ، ويحتوي هذا الحمـض علـى رابطة مضاعفة واحدة .

ب- حمض اللينوليـك (الكتـان) $C_{17}H_{31}COOH$ ، ويحتـوي علـى رابطتين مضاعفتين، ويوجد في زيت بذر القطن .

جـ- حمض اللينولينيك (القنب) $(C_{17}H_{29}COOH)$ ويحتوي على ثـلاث روابط مضاعفة .

(ج) الفوسفاتيـــدات :

تتكون هذه المركبات من أسترة جزئية من الجليسرين مع جزيئتين مـن حمض دسم وجزيئة من حمض الفوسفور ، ثم تفاعل الـوظيفتين الحمـضيتين المتبقيتين مع مركب أميني ليعطي الفوسفاتيدات . ومن أهـم هـذه المركبـات الليستين الذي يتألف من اتحاد أستر حمض الفوسفور مع الكولين :

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-P(=O)(O^-)-OH \end{array} + \left[\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3-N^+-CH_3 \\ | \\ CH_{32} \end{array}\right] OH^- \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-P(=O)(O^-)-O-CH_2-CH_2^+-N(CH_3)_3 \end{array}$$

أستر حمض الفوسفور مع الجلسرين — **الكولين** — **الليستين**

وتتنوع المركبات الحاوية على النتروجين والتي تدخل في تركيب الفوسفاتيدات، وأكثرها انتشارًا الكولين والسيرين :

$$\left[H_3C - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{\overset{OH}{|}}{\overset{CH_2}{|}}}{\overset{CH_2}{|}}}{N^+} - CH_3 \right]$$

الكولين

$$HOOC - \underset{\underset{NH_2}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{\overset{CH_2}{|}}}{CH}$$

السيرين

والفوسفاتيدات عبارة عن مركبات صلبة شبيهة بالدهون ، وهي تذوب في البنزول والكلورفورم ولا تذوب في الماء، وتبلغ نسبة الفوسفاتيدات في زيت فول الصويا بحدود 2٪ ، ويتم إزالة هذه المواد بتكرير الزيوت، حيث تتفكك بوجود القلويات إلى كولين وأستر حمض الفوسفور .

(د) الشمــــوع :

وهي أسترات ناتجة من اتحاد كحولات عالية الــوزن الجزيئــي مــع الأحماض الدسمة . وهي تنتشر في كل من المملكتين النباتية والحيوانية، ومــن أهم الشموع الموجودة في المواد الدسمة هي :

1 - السبيرماسيتي :

وهو يحتــوي علــى نــسبة مرتفعــة مــن اســترباالميتات الــسيتيل ذات الصيغة الآتية :

$$CH_3 - (CH_2)_{14} - \overset{\overset{O}{||}}{C} - O - (CH_2)_{15} - CH_3$$

وهو شمع حيواني .

2 - اللانولين :

اللانولين أحد شموع المملكة الحيوانية . وهو مخلوط من عدة أسترات ناتجة من اتحاد الكحولات عديدة الحلقات مع الأحماض الدسمة ، والشموع عادة صعبة التصبن .

(هـ) الستيرولات :

وهي عبارة عن أسترات للكحولات الحلقية مع الأحماض الدهنية ، ويعتبر الكوليستيرول من أهم الستيرولات الحيوانية وهو يوجد على شكل أسترات في جميع أعضاء جسم الإنسان وخاصة في الدماغ، وهو ينحل في الأيثر والكحول والكلورفورم، وهو يملك التركيب الكيميائي الآتي :

الكوليسترول

أما في المملكة النباتية فيوجد نوع آخر من الستيرولات وهو السيتوسيترول :

CH_3 CH_3 CH_3

$CH_3 - CH_3$

H_3C CH_3

HO

السيتوسيترول

(و) المــــواد الصباغيــــة :

تملك معظم الزيوت مواد صباغية ملونة تغطي اللون الأصفر، أو اللون الأصفر المخضر للزيت ؛ ومن أهم هذه المواد الكاروتينيدات ، ويوجد في زيت بذرة القطن صباغ الجوسيبول ، ويمكن إزالة معظم هذه الصبغات فــي أثنــاء عملية تكرير الزيت .

الخــواص الكيميائيــة للمــواد الدهنيــــة :

إن الخواص الكيميائية للمواد الدهنية مهمة جــدًا ؛ فبمعرفتهــا يمكننــا الحصول على الكثير من المواد المهمة، مثل: الجليسرين، والصابون، والزيوت المسلفنة، والزيوت المهدرجة .

(أ) تأثير الهواء والأكسجين :

لدى تعرض المواد الدهنية للهواء أو الأكسجين مدة من الزمن ، فإنهــا تصبح ذات رائحة وطعم غير مقبولين ، وهذا ما نسميه بالتزنخ ويشجع الضوء والحرارة والرطوبة هذا التحول ، وفي أثناء التزنخ تزداد الأحمــاض الحــرة ، **وتقسم الأكسدة إلى قسمين رئيسين :**

أولاً : أكسدة الزيوت الجافة :

تجف هذه الزيوت لدى تعرضها للهواء أو للأوكسجين وتعطي غشاء مرنًا بعد مدة من الزمن ، وتفيدنا هذه الخاصية في صناعة الدهانات والورنيش .

ثانيًا : أكسدة المواد الدسمة العادية :

وتتم عملية الأكسدة على مرحلتين : في المرحلة الأولى يحدث ضم لجزيئة أكسجين إلى رابطة مزدوجة في الحمض الدسم .

$$R_1 - CH = CH - R_3 + O = O \rightarrow R_1 - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - R_2$$

(O – O) جزيئة بيروكسيد

أما في المرحلة الثانية فيحدث فيها تفكك لجزيئة البيروكسيد لإعطاء الألدهيدات، وهذه الأخيرة هي التي تسبب حادثة تزنخ الزيوت :

$$R_1 - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - R_2 \rightarrow R_1 - \overset{\overset{O}{||}}{C} - H + R_2 - \overset{\overset{O}{||}}{C} - H$$

(O – O)

جزيئتان من الألدهيدات

(ب) تأثير الهيدروجين :

إذا احتوت المواد الدهنية على روابط مضاعفة ، فإن الهيدروجين يقوم بإرجاع هذه الروابط إلى أحادية بوجود وسيط مناسب وهو: النيكل، ودرجة حرارة، وضغط مناسبين ، ونطلق على هذا التفاعل اسم الهدرجة . وهذا التفاعل يفيد في تحويل الزيوت السائلة إلى مواد صلبة، أو نصف صلبة مثل: السمن النباتي والمارجرين .

(ج) تأثير الحرارة :

تبقى المواد الدهنية ثابتة حتى الدرجة 200°م إذا سخنت بمعزل عن الهواء ، وإذا تابعنا التسخين نلاحظ تفكك المواد الدسمة وظهور رائحة الأكرولين نتيجة تفكك الجليسرين، أما الزيوت الجافة مثل: زيت الكتان فإن الحرارة تسبب بلمرتها . حيث تزداد لزوجة الزيت وتستخدم هذه الخاصية في صناعة الدهانات .

(د) تأثير القلويات (التصبن) :

تتفاعل المواد الدهنية والقلويات بالتسخين لتشكيل الصابون والجليسرين، ويُفضل استخدام ماءات الصوديوم، أو ماءات البوتاسيوم لإنتاج الصابون كما يلي :

$$
\begin{array}{lcl}
CH_2 - O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - R & & CH_2 - OH \\
| & & | \\
CH - O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - R_1 & \xrightarrow{3\,Na\,OH} & CH - OH + 3\,R - COO\,Na \\
| & & | \\
CH_2 - O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - R_2 & & CH_3 - OH
\end{array}
$$

(هـ) تأثير الكحولات :

تتفاعل الكحولات مثل: الميثانول، والإيثانول مع المواد الدسمة، وتتشكل بذلك الأسترات كما يلي :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ CH_2 - O - C - R \\ | \quad\quad\quad\quad O \\ | \quad\quad\quad\quad \| \\ CH - O - C - R + 3\ C_2H_5 - OH \longrightarrow \\ | \quad\quad\quad\quad O \\ | \quad\quad\quad\quad \| \\ CH_2 - O - C - R \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH + 3\ R - COO - C_2\ H_5 \\ | \\ CH_2 - OH \end{array}$$

الأسترالإيثيلي للحمص الدسم .

(و) تأثير الكبريت :

إن الزيوت الجافة تثبت الكبريت نتيجة وجود الروابط الثنائية ؛ وتعطي نواتج يطلق عليها اسم (فاكتيس) ، وهذه المواد تملك خواص بلاستيكية ولهـا استعمالات مشابهة للكاوتشوك .

استخـــلاص الزيـــوت النباتيـــة :

مـن أجـل اسـتخلاص الزيـوت النباتيـة نلجـأ إلـى طـريقتين أساسيتين وهما :

(أ) العصر الميكانيكي بالمكابس .

(ب) الاستخلاص باستخدام المذيبات .

ونجد أن أعظم مردود للزيت من البذور أو الثمار الزيتية في حالة استخدام طريقة الكبس لا يتعدى 93٪ ، بينما يصل المردود إلى 98٪ من الزيت في حالة استخدام طريقة الاستخلاص بالمذيبات ، لذلك يفضل استخدام طريقة الاستخلاص بالمذيبات العضوية لارتفاع نسبة المردود ولقلة الزيت المتبقي في التفل .

وغالبًا ما يلجأ إلى استخدام الطريقتين معًا، مثل الحصول على زيت بذرة القطن، وزيت الزيتون، حيث تستخدم طريقة العصر أولاً، ثم تجرى بعد ذلك عملية الاستخلاص بالمذيبات للنواتج الناتجة بعد العصر ثانيًا .

(أ) إنتاج زيت بذر القطن بالعصر والاستخلاص بالمذيبات :

قبل القيام بعملية العصر لابد من اتباع عدة خطوات وهي :

(1) **تنظيف بذور القطن** من الشوائب المرافقة باستخدام تيار من الهواء . من أجل إزالة الأتربة وبقايا النبات الموجودة بين البذور .

(2) **إزالة فتائل القطن العالقة** على البذور باستخدام آلات خاصة تسمى بحلاقات البذور .

(3) **إزالة القشور** : حيث يتم تكسير البذور في أجهزة خاصة تتألف من أسطوانة تدور حول نفسها ، وهذه الأسطوانة مزودة بنتوءات مختلفة ، وبعد عملية التقشير تفصل القشور عن اللب بالغربلة .

(4) **تكسير لب البذور** ، وتستخدم لهذه الغاية مجموعة من الأسطوانات تدور كل أسطوانة بعكس الأسطوانة التي تليها حتى الحصول على رقائق بالسمك المرغوب .

(5) **طبخ البذور** : حيث يزداد إنتاج الزيت عند طبخ البذور قبل عصرها ميكانيكيًّا، والهدف من عملية الطبخ ما يأتي :

أ- يسبب الطبخ تجميع بروتينات البذور وزيادة حجم قطرات الزيت، مما يساعد على زيادة انسياب الزيت .

ب- يؤدي الطبخ إلى قتل الأحياء الدقيقة الموجودة في البذور .

حـ - إزالة مادة الجوسيبول الموجودة في بذور القطن التي تملك تأثيرًا سامًّا يسبب تسمم الحيوانات .

د - يساعد الطبخ على ترسيب الفوسفاتيدات .

ويتم طبخ البذور في أسطوانات راسية مزودة بجهاز لرش الماء . وهذه الأسطوانات تملك جدرانًا مضاعفة من أجل تسخين البخار . وهي مزودة بمحرك ميكانيكي لتقليب المحتويات، وتبلغ حرارة الطبخ بحدود 110° تقريبًا ، أما الضغط فيجب أن يكون بحدود 5 ضغط جو . وتدوم عملية الطبخ مدة نصف ساعة .

(6) **مرحلة العصر** ، تؤخذ البذور المطبوخة إلى أجهزة العصر ، حيث يوجد أنواع عدة من هذه الأجهزة، ولكن أهم أنواعها: المكابس الحلزونية، والمكابس الصندوقية، حيث يتم فيها استخلاص معظم الزيت الموجود في البذور نتيجة لضغط المكابس الذي يصل إلى 140 ضغط جو ، وبعد ذلك يتم فصل الزيت عن الماء الموجود ، ثم يرشح الزيت من أجل المعالجة في مراحل لاحقة .

أما الثفل الناتج من عملية العصر وهو يسمى بالكسبة ، فهو يحتوي مقدارًا من الزيت يتراوح حتى 10٪ ، لذلك يفضل في مثل هذه الحالة إجراء عملية الاستخلاص بالمذيبات العضوية .

وتـــتم هـــذه العمليـــة ، بـــرش المـــذيب العـــضوي (الهكـــسان) على الرفوف المثقوبة التي تحـــوي الكـــسبة والتـــي تتحـــرك بعكـــس اتجـــاه المذيب ، فينحل بذلك الزيـــت فـــي الهكـــسان ، أمـــا محلـــول الزيـــت فـــي الهكسان فيضخ إلى سلسلة من المبخـــرات مـــن أجـــل فـــصل الزيـــت عـــن الهكسان الذي يستعمل ثانية فيما بعد .

ويمكن في حالة عدم توافر الهكسان من حيث كونه مذيبًا ، أن نـــستخدم البنتان، أو الهيبتان، أو الأوكتان، أو السيكلوهكسان ، ويجب أن تكون المذيبات خالية تمامًا من المركبات الحاوية النتروجين أو الكبريت . وألا تترك بقايا عند تبخرها تزيد على 0.0016٪ .

ويجب التنبه والحذر الشديد عند استخدام هذه المذيبات لقابليتها الـــشديدة للاشتعال مما يقتضي اتخاذ احتياطات خاصة ، أما الكسبة المتبقية بعـــد عمليـــة الاستخلاص بالمذيبات فتستخدم علفًا للحيوانات .

(ب) تحضير زيت الزيتون :

تبلـــغ نـــسبة الزيـــت فـــي ثمـــرة الزيتـــون حـــدود 30٪ ، ويـــتم الحصول علـــى زيـــت الزيتـــون بطـــرق أقـــل كفـــاءة مـــن تلـــك المتبعـــة في اســـتخلاص أنـــواع أخـــرى مـــن الزيـــوت تتعـــرض ثمـــار الزيتـــون لـــبعض المعـــاملات التـــي تـــؤدي إلـــى خدشـــها وجرحهـــا خـــلال نقلهـــا إلى المعاصر .

وكذلك يؤدي تخزينها قبل تصنيعها إلى إنتاج زيت يحوي علـــى نـــسبة عالية من الأحماض الدهنية الحـــرة ، لـــذلك يُفـــضل عـــدم تخـــزين الزيـــت مدة طويلة من الـــزمن، **وتـــتم عمليـــة اســـتخلاص زيـــت الزيتـــون وفـــق المراحل التالية :**

(1) تجمع ثمار الزيتون في مكان نظيف . وتفحص الثمار فحصًا جيدًا للتأكد من عدم إصابتها بذبابة الفاكهة التي تسبب رفع حموضة الزيت الناتج لذلك تستبعد الثمار المصابة .

(2) تغسل الثمار باستخدام تيار من الماء من أجل إزالة الأوساخ العالقة .

(3) تهرس الثمار باستخدام آلات خاصة تتألف من أسطوانتين تدوران دورانًا متعاكسًا .

(4) توضع الثمار المهروسة في أكياس من القماش لا يزيد سمك الكيس على 15 سم .

(5) يُطبق ضغط معين على الأكياس يبلغ 500 رطل / بوصة تقريبًا، ويتم ذلك باستخدام معاصر هيدروليكية ، ويسمى الزيت الناتج بالبكر، ويتميز بجودته وصفاته الممتازة .

(6) يرفع الضغط المطبق على الأكياس حتى يصبح بحدود 1500 رطل لكل بوصة .

(7) يجمع السائل الناتج من العصر في أحواض كبيرة مجهزة بفتحات سفلية ويترك السائل حتى يطفو الزيت ويفصل ، أما السائل المتكون فيسحب من الأسفل ، وتتم هذه العملية في خلال أسبوع .

(8) يغسل الزيت بالماء الفاتر من أجل إزالة المواد ذات الطعم المر القابلة للذوبان في الماء .

(9) تفصل بقايا الماء والمواد الأخرى العالقة بالزيت باستخدام جهاز الطرد المركزي .

(10) يخزن الزيت بضعة أسابيع من أجل تعتيقه وإكسابه الرائحة والنكهة المطلوبتين ، وبعد ذلك يعبأ الزيت في أوعية مناسبة لا يتخللها النور ، ويجب أن تكون الأوعية محكمة الإغلاق، لأن وجود الهواء يؤدي إلى تزنخ الزيت .

عمليات التنقية والمعالجات اللاحقة :

تتميز الزيوت النباتية الخام الناتجة بواسطة أجهزة العصر، أو أجهزة الاستخلاص بالمذيبات بأنها غير صالحة للطعام بسبب احتوائها عددًا من الشوائب غير المرغوب بها ، مثل الراتنجات، والأحماض الدسمة الحرة ، والستيرولات ، والفوسفاتيدات، والمواد الصباغية .

لذلك يجب معالجة هذه الزيوت حتى تصبح صالحة للاستهلاك البشري ، وتتضمن معالجة الزيوت النباتية الخام الخطوات الآتية :

أ- التكرير (التنقية القلوية) :

يقصد بكلمة التكرير: كل العمليات التي تهدف إلى إزالة الأحماض الدهنية الحرة، والفوسفاتيدات، والمواد الراتنجية ، والستيرولات، والمواد الصباغية التي تلون الزيت .

وتتم العملية بإضافة ماءات الصوديوم إلى الزيت الخام ، فيتشكل بذلك الصابون وتترسب الفوسفاتيدات ، وتتصبن الراتنجات ؛ أما المواد الصباغية والستيرولات فإنها تجرف مع الصابون ، وتحدد كمية القلوي المضافة استنادًا إلى قرينة الحموضة .

ففي حالة وجود نسبة عالية من الأحماض الحرة نستخدم محاليل قلوية مركزة ، وفي حالة وجود نسبة منخفضة من الأحماض الحرة نستخدم محاليل قلوية مخففة .

وتجرى حاليًا هذه الطريقة باستعمال أجهزة الطرد المركـزي ، حيـث يمرر الزيت ومحلول الصودا الكاوي عبر خلاط لمزجهما مزجًا جيدًا ، ثم يؤخذ المزيج إلى أجهزة الطرد المركزي التي تفصل الزيت عن الصابون .

ثم يغسل الزيت بالماء الساخن لإزالة بقايا الصابون العالقة به ، ثم يمرر ثانية في أجهزة الطرد المركزي لفصل الماء ، أما الزيت فيؤخذ لإزالة أي أثـر للماء ليذهب من ثم إلى قسم التبييض ، أما الصابون الناتج فيؤخذ إلى أحـواض خاصة ويسمى بحثالة الزيت ، ويستخدم في صـناعة الأنـواع الرديئـة مـن الصابون.

وفي حالة عدم توافر ماءات الصوديوم اللازمة لعملية التكرير، فـيمكن استخدام كربونات الصوديوم، أو ماءات الكالسيوم، أو يمكن اسـتخدام بعـض القواعد العضوية، مثل: الأمينات التي تستخدم كمواد للتكرير لفعلها الاختيـاري تجاه الأحماض الحرة .

ب- إعـــادة التكريـــر :

تؤدي عملية إعادة التكرير لبعض الزيـوت الداكنـة - الناتجـة مـن بذور زيتية تالفة - إلى تحسين لونها . ويكرر زيت بذور القطن منخفض الجودة أولاً بمحلـول قلـوي لمـاءات الـصوديوم متوسـط التركيـز ، ثـم يعاد تكريره ثانيًا بكمية أقل مـن محلـول قلـوي، ولكنـه ذو تركيـز أعلـى من المحلول الأول .

وقد يتبع في بعض الأحيان طريقة صناعية أخرى في تكرير الزيـوت، وهي التكرير باستخدام محلول قلوي بوجود مـذيب عـضوي مثـل محلـول البروبان، وهي طريقة حديثة ومتطورة، ويبلغ الفقد في الزيت المتعادل أقل من

0.2٪ تقريبًا، وهذه الطريقة مهمة جدًا عند تكرير زيت السمك الذي يمتاز بالغنى بالفيتامينات، والذي يحتوي الجرام منه على 30000 وحدة فيتامين **A** .

ج- التبييض :

التبييض هي: عملية إزالة اللون، أو هي قصر الألوان والتخلص من الصبغات الطبيعية الموجودة في الزيت، وتستعمل لأجل ذلك مواد دامصة بالغة النعومة تسمى مساحيق التبييض الطبيعية .

ويعد مسحوق الفحم الفعال من المواد التي تملك القدرة الجيدة على ادمصاص الأصبغة وتتم العملية بحيث يسخن الزيت إلى ما بين (65و 80°م) في خزان التبييض، ويضاف إليه كمية قليلة من الفحم الفعال، ويجري تحريك المزيج بواسطة خلاط ميكانيكي مدة نصف ساعة .

يؤخذ الزيت الناتج من خزان التبييض إلى مجفف ذي ضغط منخفض، وبدرجة حرارة 110°م من أجل إزالة الرطوبة الموجودة مع مسحوق التبييض ، ثم يؤخذ الزيت إلى مرشح لفصل المواد الدامصة عن الزيت ، ثم يدخل الزيت المصفي إلى مجفف ثان لإزالة بقايا آثار الرطوبة ثم يرشح فيصبح بذلك لون الزيت أصفرًا فاتحًا .

د- إزالة الرائحة :

تحتوي معظم الزيوت النباتية على مركبات تكسبها روائح غير مرغوب بها؛ لذلك كان لابد من إجراء عملية إزالة الرائحة لجعل الزيت ذا رائحة محببة، وتتم هذه العملية بنفخ البخار المحمص عبر الزيت المسخن في جهاز إزالة الرائحة تحت الضغط المخفف ، حيث يتم جرف النواتج الطيارة بالبخار، مثل: الكيتونات والألدهيدات .

إن استخدام الضغط المخفف يؤدي إلى تقليل كمية البخار المستخدمة كما يؤدي إلى حماية الزيت الساخن من الأكسدة بالهواء ، وتجري هذه العملية كثيرًا على الزيوت البحرية عمومًا؛ لأنها ذات رائحة قوية لذلك يصعب تداولها قبل إجراء عملية إزالة الرائحة عنها .

وتتراوح درجة الحرارة في أثناء عملية إزالة الرائحة ما بين (200 و210)°م وتحتاج إلى مدة من الزمن تتراوح ما بين (8 و 12) ساعة بحسب نوعية الزيت المستخدم .

هـ- الهدرجة :

تتم هدرجة الزيت النباتي بإضافة الهيدروجين المباشرة إلى الروابط المضاعفة الموجودة في الزيوت :

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - C_{17}H_{31} \\ | \\ CH - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - C_{17}H_{31} + 3\,H_2 \xrightarrow[3-12\ atm]{Ni,\ 160-180^\circ C} \\ | \\ CH - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - C_{17}H_{31} \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - C_{17}H_{33} \\ | \\ CH - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2 - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - C_{17}H_{33} \end{array}$$

وبالتالي فالهدرجة تسمح بتحويل الأحماض الدسمة غير المشبعة إلى أحماض أكثر إشباعًا ، وبذلك تتحول المادة السائلة إلى مادة نصف صلبة بحسب درجة الهدرجة ، وتستخدم هدرجة الزيوت من أجل صناعة المرجرين (السمن النباتي) .

وتتحول أغلب الزيوت، مثل: زيت بذور القطن، وزيت فول الصويا، وزيت نوى النخيل بواسطة الهدرجة إلى مواد دسمة نصف صلبة ، ونجد أن تفاعلات الهدرجة ناشرة للحرارة؛ لذلك تستخدم الحرارة المنطلقة من أجل تسخين الزيت .

وتستعمل معادن المجموعة **VII A** وسائط في تفاعل الهدرجة مثل ، **Pd**، **Fe** ، **Ni** ، أو يمكن استعمال النحاس، والكروم، والكوبالت أيضًا في تفاعلات الهدرجة، ويعد مسحوق النيكل من أفضل الوسائط المستخدمة نظرًا لانخفاض سعره، ويحضر النيكل اللازم لعملية الهدرجة من التفكك الحراري لأملاح النيكل، مثل: خلات النيكل، أو نملاتة، أو كربوناته، أو كبريتاته :

$$Ni\,CO_3 \xrightarrow[230o\,C]{N_2} Ni\,O + CO_2 \uparrow$$

ويؤخذ أكسيد النيكل وتُجرى له عملية إرجاع بالهيدروجين مدة (3) ساعات فينتج معنا بذلك النيكل الفعال :

$$Ni\,O + H_2 \longrightarrow Ni + H_2O$$

وتبلغ نسبة الوسيط في أثناء تفاعل الهدرجة ما بين (0.1،0.05٪)°م من وزن الزيت ، ويرافق تفاعلات الهدرجة عادة تفاعلات تماكب تؤدي إلى زيادة درجة انصهار المادة انصهارًا ملحوظًا مثل التفاعل الآتي :

$$H - C - (CH_2)_7 - CH_3 \qquad H_3C - (CH_2)_7 - C - H$$

$$H - C - (CH_2)_7 - COOH \longrightarrow H - C - (CH_2)_7 - COOH$$

حمض الزيت سس — حمض الزيت ترانس

درجة انصهاره 16.5°م — درجة انصهاره 45°م

وهناك ظاهرة أخرى تحدث أثناء تفاعلات الهدرجة وهي الانتقالية في الإشباع ، وهي تفاعل الهيدروجين مع روابط مضاعفة معينة قبل تفاعله مع الروابط المضاعفة الأخرى ، ويؤثر على ذلك الوسيط المستعمل ، ويسبب النيكل انتقائية عالية في الإشباع .

وتتم عملية الهدرجة ضمن مفاعلات مصنوعة من الفولاذ . وتملك المفاعلات شكلاً أسطوانيًا يتراوح سعته بين 6 و 15 طنًا ، وهي مزودة بخلاطات مروحية ، والمفاعلات مزودة بوشائع للتسخين وبملفات للتبريد .

ويملأ المفاعل بالزيت النباتي تحت الضغط المخفف ثم نضيف إليه وسيط النيكل، ونسخن ذلك تحت الضغط المخفف من أجل إزالة الرطوبة الموجودة في الزيت وسحب الهواء ، وعند الوصول إلى الدرجة 150°م تقريبًا يمرر الهيدروجين ويسمح له بالانتشار داخل المفاعل .

ويجب أن يكون الضغط في هذه الحالة ما بين 10و 20 رطل / بوصة 2 ، ويوقف التسخين عند الدرجة 170°م ولا يسمح له بالارتفاع إلى أكثر من ذلك، أما إذا دعت الحاجة إلى التبريد فإننا نستعمل سريعًا ملفات التبريد من أجل الحفاظ على درجة الحرارة المطلوبة .

ويجب التنبه إلى ضرورة الخلط الجيد بين الهيدروجين والمواد الدسمة في أثناء تفاعل الهدرجة . وتتراوح مدة هذه المرحلة ما بين 40 و 60 دقيقة بدرجة من الحرارة تقارب 175°م وضغط يبلغ 3 ضغط جو،

ونستدل على نهاية تفاعل الهدرجة من تقدير درجة الانصهار أو من الرقم اليودي أو من معامل الانكسار .

وعند الانتهاء من تفاعل الهدرجة نبرد المفاعل تحت الضغط المخفف ، لأن تعريض المواد الدسمة الساخنة للهواء يسبب تأكسدها وتحولها إلى اللون الداكن . يضاف إلى الزيت المهدرج عوامل التبييض، ويرشح بعد ذلك لإزالة آثار الوسيط، ثم نجري للزيت المهدرج عمليات التنقية المعروفة .

وبعد ذلك نضيف المواد المكسبة للنكهة مثل مادة ثنائي الأستيل ، ثم يضاف أخيرًا صباغ الأصفر النفتولي لإعطاء اللون المناسب ، ثم يبرد المزيج ويصب في أوعية مناسبة إلى أن تصبح درجة حرارته مساوية للدرجة العادية من الحرارة، وبذلك يكتسب قوامًا دهنيًا متماسكًا .

التزنـــــخ :

عند تعرض الشحوم والزيوت إلى الهواء الرطب ولمدة طويلة من الزمن فإنها تتزنخ . بمعنى أنها تتحول إلى مواد غير مقبولة الطعم أو الرائحة، ويرجع سبب التزنخ إلى حدوث تحلل جزئي للدهون والزيوت فينتج من ذلك انفصال الأحماض الدهنية بالإضافة إلى تكون أحماض وألدهيدات وكيتونات وأكاسيد فوقية .

أنــواع التزنـــخ :

(أ) التزنـخ التحللـي :

ثبت أن ظواهر التزنخ المائي (التحللي) انخفاض نقطة تدخين الزيت ، وفيه تتحلل الزيوت والدهون إلى أحماض حرة

وجليسرين . والأحماض الدهنية الناتجة تملك روائح غير مرغوب بها مثل: رائحة الماعز، ورائحة الصابون، وقد يحدث هذا التحلل المائي نتيجة وجود أنزيم الليباز .

ويوجد أنزيم الليباز في الزيوت المستحصل عليها بطريقة العصر ، أما الزيوت المستحصل عليها بالمذيبات العضوية فإنها لا تحتوي على خميرة الليباز لذلك تعد صعبة التزنخ؛ أما الدهون الحيوانية فإنها تتزنخ فقط إذا كانت ملوثة بالفطريات التي تفرز أنزيم الليباز .

ولمنع حدوث هذا التزنخ يجب أن نعمل على نزع أي آثار من الرطوبة، وأن نعامل الزيت حراريًا لقتل جميع الأنزيمات والفطريات الموجودة في الزيت، وأن نضيف بعض المواد الحافظة مثل أملاح البنزوات لمنع نشاط الأحياء الدقيقة.

(ب) التزنخ التأكسدي :

يحدث هذا النوع من التزنخ نتيجة تعرض المواد الدهنية إلى أكسجين الهواء حيث يهاجم الأكسجين الروابط المضاعفة في الأحماض الدهنية غير المشبعة فيتشكل بذلك جذور حرة قادرة على تنشيط التفاعل بسرعة كبيرة .

كما أن إضافة الأكسجين إلى الروابط المضاعفة يؤدي إلى تكوين مركب غير ثابت يعرف باسم البيروكسيد وهو مركب غير ثابت سرعان ما يتحول إلى هيدروبيروكسيدات وجذور حرة تسرع التفاعل .

أما الهيدروبيروكسيدات فإنها تتفكك إلى ألدهيدات وكيتونات ذات روائح كريهة تكسب الزيت أو الدهن نكهة الزنخة المعروفة، وهذا التفاعل سلسلي يبدأ بإنتاج الجذور الحرة ويصعب وقفه إذا بدأ، ويساعد على حدوث هذا النوع من

التزنخ : ارتفاع الحرارة ، ووجود المعادن الثقيلة كالحديد والنحاس ، وتــوافر الهواء والأكسجين والضوء.

العوامل التي تقلل من حدوث التزنخ :

هناك عدة خطوات يجب أخذها بعين الاعتبار لمنع حدوث تزنخ الدهون أو الزيوت وهي :

(1) وضع المواد الدسمة في مكان درجة حرارته منخفضة مثل الثلاجات.

(2) تعقيم المواد الدسمة باستخدام الحرارة والضغط المخفف من أجل إبعاد البكتريا والفطريات عنها .

(3) إضافة مــواد ضــد التأكــسد للمــواد الدســمة مثــل الهيــدروكينون حيــث تتفاعــل هــذه المــواد والبيروكــسيدات ومــن ثــم تمنــع حدوث التزنخ .

(4) وضع المواد الدسمة في أوعية مغلقة إغلاقًا تامًّا من أجل ألا يتــسرب إليها الأكسجين أو النور .

استخــــلاص الزيـــوت البحريـــة :

من المعروف أنه يوجد مصدران للزيوت البحرية: الأول: أكباد الحيتان والثاني أجسام بعض الأنواع من الأسماك، وزيت كبد الحيتان هو الأكثر انتشارًا ويمتاز باحتوائه على فيتامين **A** و **D** بنسبة عالية، وتتراوح نسبة الزيت في كبد الحوت ما بين 40 و 60٪ .

أما نسبة المواد غير القابلة للتصبن في زيت كبد الحوت فتتراوح ما بين 1 و 12٪ . والمواد غير القابلة للتصبن والموجودة في زيــت الحيتــان هــي الستيرولات والكوليسترول والسكوالين .

وتحتوي أحشاء الأسماك على نسبة منخفضة من الزيت . وتعمل نسجها على الاحتفاظ به بطريقة لا يفيد معها اتباع طرق استخلاص زيت الكبد، **وتتم الطريقة الصناعية لاستخلاص زيت كبد الحوت كما يلي :**

تهرس خلايا الكبد باستخدام ماكينة فرم ، ثم تنقل الكبد المفرومة إلى حوض الاستحلاب حيث يمرر عليها بخار محمص درجة حرارته بحدود 116°م، بعد ذلك يخفف الضغط فجأة مما يؤدي إلى انفجار خلايا الكبد وانسياب الزيت منها .

ثم ينقل المزيج إلى جهاز طارد مركزي لفصل الشوائب عن الزيت ، ثم يعاد إمرار الزيت على جهاز طرد مركزي آخر من أجل ترويقه . والزيت الناتج بهذه الطريقة يكون جيد ، وقد تستخدم عمليات الاستخلاص باستخدام المذيبات العضوية إذا ما كان المطلوب الحصول على مردود ممتاز .

مواصفات الزيوت المهدرجة والمرجرين :

وهي الزيوت النباتية أو الحيوانية والمحولة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة عن طريق معالجتها بالهيدروجين بوجود وسيط النيكل وعند تحضير المرجرين عمومًا لا يستخدم نوع واحد من الزيوت، بل يلجأ في أغلب الأحيان إلى تحضير مزيج من عدة أنواع من الزيوت، مثل زيت بذرة القطن، وزيت فول الصويا، أو زيت بذرة القطن، وزيت فول الصويا، وزيت نوى النخيل ، حيث يؤخذ المزيج كله ويهدرج .

والمرجرين عبارة عن خليط من مختلف الزيوت النباتية المهدرجة مضاف إليه بعض مشتقات الألبان، مثل: القشدة، أو اللبن الكامل الدسم، أو اللبن

المجفف علاوة على ذلك يضاف زيت السمسم من حيث هو مادة مميزة بنسبة 15٪ من الزيوت الكلي .

أما في المرحلة الأخيرة فتجري إضافة المواد الآتية : فيتامين **A**، وفيتامين **D** ، ومواد منكهة صناعية/ مثل ثنائي الأسيتيل والليسيتين، بحيث لا تتجاوز نسبته 0.5٪ من الوزن الكلي وكلوريد الصوديوم بحيث لا تزيد نسبته على 2٪ من الوزن الكلي ومواد ملونة صناعية، مثل: الأصفر النفتولي، أو صبغة الأناتو .

مجالات استخدام المواد الدهنية :

يستهلك العالم سنويًا 70٪ من المواد الدهنية استهلاكًا غذائيًا . وتستخدم الزيوت الصالحة للطعام، مثل: زيوت القطن، والصويا، والزيتون، والذرة، وعباد الشمس في الأكل والطبخ والقلي، أما المواد الدهنية المهدرجة، مثل: المرجرين فتستخدم فقط في الطبخ .

أما زيوت الأسماك فتستخدم لأغراض طبية نظرًا لاحتوائها على نسبة عالية من الفيتامينات، أما النسبة المتبقية من الإنتاج الكلي والبالغة 30٪ فإنها تذهب إلى الصناعة، حيث تستخدم المواد الدهنية في صناعة الدهانات والورنيش بوصفها زيوتًا جافة، مثل: زيت الكتان وزيت القنب .

ولكن زيت الخروع يستخدم في الطب مضادًا للإمساك ، كما يستعمل زيت الخروع أيضًا في صناعة مستحضرات التجميل مثل الكريمات، أما معظم الزيوت والدهون غير الصالحة للاستهلاك البشري فتستخدم في صناعة الصابون، مثل: الدهون والشحوم لدى البقر والخنزير ، وزيت جوز الهند وبقايا زيت الزيتون ، أما ما تبقى من المواد الدهنية فإنها تُحول إلى أحماض دهنية تستخدم في صناعة المنظفات استخدامًا واسعًا .

* * *

"الأسئلـة"

1- اكتب مذكرات وافية عن كل مما يأتي :

أ- الجليسريدات البسيطة .

ب- الجليسريدات المختلطة .

2- تكلم عن الخواص العامة للزيوت والدهون مستعينًا بالمعادلات .

3- وضح بالتفصيل التركيب الكيميائي للمــواد الدســمة، مثــل: الأحمــاض المشبعة، وغير المشبعة، والفوسفاتيدات، والشموع، والستيرولات والمواد الصباغية

4- بين بالشرح الوافي الخواص الكيميائية للمواد الدهنية، مثل: تأثير الهواء، والأكسجين، وأكسدة الزيوت الجافة، والمواد الدسمة العادية، وكذلك تأثير كل من: الهيدروجين – الحرارة – القلويات – الكحولات والكبريت .

5- بين كيف يمكن استخلاص الزيوت النباتية .

6- اذكر بالتفصيل الخطوات المختلفة المتبعة في :

أ- إنتاج زيت بذر القطن بالعصر والاستخلاص بالمذيبات .

ب- تحضير زيت الزيتون .

7- " من عمليات التنقية والمعالجات اللاحقة نجد التكرير، وإعادة التكريــر، والتبيض، وإزالة الرائحة ، والهدرجة "

اشرح العبارة السابقة شرحًا وافيًا مستعينًا بالمعادلات .

8- تكلم عن ظاهرة التزنخ . وأنواعه المختلفة، وكذلك العوامل التي تقلل من حدوث التزنخ .

9- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :

أ- استخلاص الزيوت البحرية .

ب- مواصفات الزيوت المهدرجة والمرجرين .

ج- مجالات استخدام المواد الدهنية .

* * *

الباب العاشر

صناعة الأحماض الدهنية

مقدمة :

تعرف الأحماض الدهنية بأنها أحماض أحادية الكربوكسيل ذات سلاسل مستقيمة، سواء كانت مشبعة، أو غير مشبعة . وعمومًا تسود الأحماض التي تحوي ما بين (6 إلى 32) ذرة كربون في الشحوم والدهون والزيوت، أما الأحماض ذات السلاسل المتفرعة فتوجد بكميات قليلة في المواد الدسمة .

وتعد الزيوت النباتية والشحوم الحيوانية المصدر الرئيسي للأحماض الدهنية . وما زالت طرق الحصول عليها من المواد الدهنية هي الأكثر شيوعًا منذ عهد قريب . وحديثًا انتشرت صناعة الأحماض الدهنية انتشارًا واسعًا من أكسدة البرافينات نظرًا لزيادة استهلاك المنظفات الصناعية .

وتستخدم اليوم الأحماض الدهنية في الكثير من الصناعات الكيميائية العضوية، سواءً أكانت حرة، أم كانت على شكل أملاح .

إنتاج الأحماض الدهنية من التحلل المائي للمواد الدهنية :

إن عملية التحلل المائي للمواد الدهنية تعطي الجليسرين والأحماض الدهنية . وتعد المواد الدهنية مثلاً : كالشحوم والدهون الحيوانية : مثل شحوم البقر والخنزير من أهم مصادر المواد الدسمة والمستعملة لإنتاج الأحماض الدهنية لرخص ثمنها . ويعبر عن معادلة التحلل المائي بما يأتي :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad O \\
\qquad\qquad\quad \| \\
CH_3 - O - C - R \\
| \qquad\qquad\quad O \\
| \qquad\qquad\quad \| \\
CH - O - C - R + 3H_2O \quad \rightleftharpoons \\
| \qquad\qquad\quad O \\
| \qquad\qquad\quad \| \\
CH_2 - O - C - R
\end{array}
$$

مادة دهنية جلسريد

$$
\rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + R' - COOH + R'' - COOH + R'' - COOH
$$

جليسرين الأحماض الدهنية

ونجد أن الاتزان في المعادلة السابقة يعتمد أولاً على تركيز الجليسرين (في الطبقة المائية)، ودرجة الحرارة، والضغط في أثناء إجراء التفاعل ، أي يجب إزالة الماء الذي يحوي الجليسرين من وسط التفاعل وإضافة ماء عادي ثاني من أجل الوصول إلى درجة تصل إلى 99٪ .

وعمومًا تزداد سرعة التحلل المائي بازدياد درجة الحرارة ؛ لذلك يفضل إجراء التفاعل السابق في درجة حرارة 200ْم ، وكذلك يساعد الضغط على زيادة سرعة العملية ، وفي الصناعة يلجأ عادة إلى استعمال إحدى الطريقتين السابقتين (الضغط أو الحرارة) ، التحلل المائي على أنواع :

(1) التحلل المائي الحامضي :

نستخدم هذه الطريقة إذا كانت المواد الدهنية من النوع الرديء وتكون الطريقة الصناعية كما يأتي : بحيث نسخن المواد الدهنية حتى الوصول إلى درجة 100°م ، ومن ثم يضاف إلى المواد الدهنية حمض الكبريت المركز بنسبة 5٪ من وزن المواد الدهنية ، ثم نسخن ما سبق بواسطة البخار الجاف الذي يدخل من أسفل المفاعل .

حيث يقوم البخار في هذه الحالة بعملية التحريك بالإضافة إلى عمله من حيث هو مسخن ويجب الحفاظ على درجة حرارة بحدود 110°م لمدة (10) ساعات حتى الحصول إلى تحلل مائي كاملة للمواد الدهنية .

ويؤثر حمض الكبريت بشكل مباشر في الجليسرين الناتج ، لأن حمض الكبريت يعمل على نزع الماء من الجليسرين ليشكل ألاكرولين كما بالمعادلة التالية :

$$\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}} - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}}^{+} \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C = CH - \overset{\text{O}}{\overset{||}{CH}} + 2H_2O$$

جليسرين — أكرولين

لذلك يعد الجليسرين الناتج بهذه الطريقة من الأنواع الرديئة نظرًا لاحتوائه الأكرولين .

(2) التحلل المائي القلوي :

يقوم مبدأ هذه الطريقة على تصبن المواد الدهنية بالمحاليل القلوية، مثل: هيدروكسيد الصوديوم، أو هيدروكسيد البوتاسيوم، أو هيدروكسيد الكالسيوم ، حيث نحصل على الصابون والجليسرين .

ثم نقوم بعد ذلك بفصل الصابون ونفاعله مع حمض الهيدروكلوريك الماء فتتحرر بذلك الأحماض الدهنية وكلوريدات المعادن الموجودة في القسم الشرجي للقلويات مثل كلوريد الصوديوم إذا كنا نستخدم هيدروكسيد الصوديوم .

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_1 \\ | \\ CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_2 \\ | \\ CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\,R_3 \end{array} + 3\,Na\,OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3\,R-COO\,Na$$

يفصل الصابون باستخدام محلول مشبع من ملح الطعام، ثم نضيف بعد ذلك حمض الهيدروكلوريك، أو حمض الكبريتيك حيث تتشكل الأحماض الدهنية والأملاح الموافقة التي تفصل عن الأحماض الدهنية بانحلالها في الماء ، على حين لا تنحل الأحماض الدهنية في الماء :

$$R-COONa + HCl \longrightarrow R-COOH - NaCl$$

وهذه الطريقة هي أيضًا طريقة قديمة والجليسرين الناتج منها من النوع الرديء .

(3) التحلل المائي المستمر :

وهي طريقة حديثة واقتصادية وذات مردود جيد وتتلخص هذه الطريقة صناعيًا بما يأتي : حيث تُدخل المواد الدهنية إلى المفاعل وهي بدرجة 250°م وبضغط 50 جو ، ثم يضخ من الجهة المعاكسة للمفاعل تيارًا من الماء الساخن.

ويفضل وضع مسحوق أكسيد الزنك كعامل حافز مما يزيد في سرعة التحلل المائي .

تسحب الأحماض الدهنية والصابون من أعلى المفاعل ، أما الماء الحاوي على الجليسرين فيتم سحبه من أسفل المفاعل، وهذه الطريقة تستغرق وقتًا أقصر من الطرق السابقة (بحدود ثلاث ساعات) وهي تتميز بإنتاج محلول عالي الجودة من الجليسرين . ونحصل على نسبة 98٪ من الأحماض الدهنية الناتجة بطريقة التحلل المائي المستمر .

تنقية المواد الدهنية :

معظم الأحماض الدهنية الناتجة بطريقة التحلل المائي تحتوي على شوائب مثل الماء؛ لذلك نلجأ إلى تقطير الأحماض الدهنية حتى نحصل على أحماض دهنية نقية قدر الإمكان ، وتتم عملية التنقية في أبراج تبخير خاصة لإزالة الماء العالق بالأحماض الدهنية، ثم تؤخذ الأحماض الدهنية بعد ذلك إلى أبراج التجفيف من أجل إزالة الماء الباقي، ثم تدخل إلى أبراج التقطير تحت الضغط المخفف مع وجود حرارة تبلغ بحدود 230°م .

تتبخر الأحماض الدهنية عند هذه الدرجة حيث تؤخذ بعد ذلك إلى مكثف حيث نحصل على نواتج التقطير الخفيفة التي تحوي على الأحماض الدهنية ، أما نواتج التقطير الثقيلة فتؤخذ من أسفل المكثف وتحوي أحماضًا دهنية ثقيلة وصابونًا .

إن الأحماض الدهنية الناتجة من التقطير تحتوي مزيجًا من الأحماض غير المشبعة؛ والمشبعة لذلك يفضل تجزئتها إلى عدة قطعات باستخدام التقطير

المجزأ ، الذي يمكن به فصل الأحماض الدهنية عن بعضها البعض وهي تختلف عن بعضها بذرتي كربون على الأقل .

صناعة الأحماض الدهنية من أكسدة البرافينات :

إن تفاعلات الأكسدة الانتقائية للبرافينات هي من التفاعلات المهمة للحصول على الأحماض الدهنية ولهذا الغرض يفضل أخذ سلاسل برافينية من $C_{18} – C_{35}$. ويتم الحصول عليها من القطفات البترولية .

ويُفضل عدم احتواء البرافينات على فروع جانبية أو مركبات عطرية؛ لأن الفروع تعطي أحماضًا ذات وزن جزيئي منخفض أما المركبات العطرية فإنها تبطئ من تفاعلات الأكسدة التي تحدث في الحالة السائلة بدرجة تتراوح ما بين (110و 120) °م باستخدام الأكسجين مؤكسدًا بوجود أملاح المنجنيز كعوامل حفازة .

إن تفاعل الأكسدة طارد للحرارة ، والحرارة تزيد من سرعة التحول، ولكن تسبب انخفاضًا في انتقائية التفاعل ، أما الضغط فإنه يؤثر تأثيرًا بسيطًا في زيادة سرعة التفاعل ، ويُفضل عادة إجراء التفاعل تحت الضغط الجوي العادي .

وينتج من خلال تفاعلات الأكسدة مركبات ذات وزن جزيئي منخفض هي مركبات ثانوية، مثل: الكحولات، والكيتونات، والأحماض الثنائية الكربوكسيل، وثاني أكسيد الكربون، وأول أكسيد الكربون .

تفاعلات أكسدة البرافينات والحصول على الأحماض الدهنية :

تحدث تفاعلات الأكسدة بآلية معقدة ، حيث يتشكل في البداية المركب المرحلي $R – O – O – H$ وفق التفاعل الآتي :

$$R' - (CH_2)_n - CH_2 - CH_2 - CH_2 - R'' + O = O \longrightarrow$$

$$R' - (CH_2)_a - CH - CH_2 - CH_2 - R''$$
$$|$$
$$OOH$$

هيدروبيروكسيد

أما الهيدروبيروكسيد فإنه يتحول إلى الكحول الملائم والكيتون :

$$R' - (CH_2)_n - \underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - R'$$

هيدروبيروكسيد

$$\longrightarrow R' - (CH_2)_n - \overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}} - CH_3 - R'' - CH_2 - OH$$

كيتون　　　　　　　　　　كحول

أما الكيتون فإنه يتأكسد بوجود الأكسجين إلى :

$$R'-(CH_3)_n - \overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}} - CH_3 + O = O \longrightarrow R'-(CH_2)_n-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-CH_2-OOH$$

كيتون بيروكسيد

في هذه المرحلة يتفكك الكيتون بيروكسيد إلى الحمض الموافق والألدهيد الموافق :

$$R'-(CH_2)_n-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-CH_2-OOH \longrightarrow R'-(CH_2)_n-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-OH+H-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-H$$

الحمض الدهني　　　　　　　　　　فورمالدهيد

وتحدث تفاعلات الأكسدة في مفاعلات مصنوعة من الألمنيوم ذات شكل أسطواني حيث تدخل البرافينات المسخنة إلى الدرجة (115) °م إلى المفاعل مع الوسيط، وغالبًا ما نستخدم محلول

برمنجنـــات البوتاســـيوم ($KMnO_4$) تركيـــز 15٪ وبنـــسبة 0.3٪ مـــن وزن البرافينات .

ثم نُدخل الهواء إلـــى المفاعـــل مـــن الأســـفل حتـــى يتخلخـــل فـــي الشمع البرافيني ، ونثبت درجـــة حـــرارة التفاعـــل بحـــدود 115°م ونراقـــب قرينة الحمضية للتفاعل ، وعندما نصل إلى قرينة تصبن بحدود 110°م تقريبًـــا نسحب نواتج التفاعل من أعلى المفاعل .

وبذلك نحصل على أحماض دهنية أحادية الكربوكسيل بنسبة 35٪ ، أما نسبة الأحماض الدهنية متعددة الكربوكسيل فتبلغ بحدود 5٪ بالإضافة إلى نواتج منخفضة الوزن الجزيئي، مثل: الميثانول، وحمض الخليك، وأول أكسيد الكربون (CO) ، وثاني أوكسيد الكربون (CO_2) .

وتتـــراوح مـــدة التفاعـــل الـــسابق مـــن (22 إلـــى 24) ســـاعة ، أمـــا اســـتهلاك الهـــواء فيقـــدر بحـــدود 50 م3 / طـــن، وتؤخـــذ نـــواتج الأكـــسدة بعـــد الـــتخلص مـــن ثنـــائي أوكـــسيد المنجنيـــز (MnO_2) إلـــى أبـــراج تقطيـــر وفـــصل ؛ لفـــصل المـــواد الثانويـــة عـــن الاحماض الدسمة .

الاستعمالات الصناعية للأحماض الدهنية :

تـــستخدم الأحمـــاض الدهنيـــة اســـتخدامًا رئيـــسًا لإنتـــاج الأمـــلاح الموافقـــة مثـــل ســـتيارات الزنـــك التـــي تـــستخدم فـــي صـــناعة مـــواد التجميل مثل بودرة الوجـــه وأقـــلام الكحلـــة (المـــيش) ، وكـــذلك تـــستخدم مـــن أجـــل صـــناعة الـــصابون الكالـــسيومي المـــستعمل أولاً فـــي صناعة النسيج .

صناعة الجليسرين :

الجليسيرين هو مركب كيميائي ينتمي إلى فصيلة الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل نظرًا لاحتوائه على ثلاث مجموعات هيدروكسيلية :

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{array}$$

أما الاسم العلمي للجليسرين فهو : 1،3،4 – تريول بروبان .

والجليسرين عبارة عن سائل شفاف لزج طعمه حلو عديم اللون والرائحة، يغلي في الدرجة 290.5°م، وتبلغ كثافته بحدود 1.26 جم / مل ، ويمتص رطوبة الجو ، ويستحصل عليه بعدة طرق .

طرق الحصول على الجليسرين :

أ- الحصول على الجليسرين من التحلل المائي للمواد الدهنية :

إن تفاعل التحلل المائي للمواد الدهنية هو من التفاعلات المهمة للحصول على الجليسرين، وتتم عملية التحلل المائي في مفاعلات معدنية عند درجة حرارة 200°م تقريبًا وبوجود ضغط 45 ضغط جوي . باستخدام تيار مائي .

وبعد الانتهاء من التحلل المائي نأخذ الماء الذي يحوي على الجليسرين بنسبة 12٪ إلى مبخرات مؤلفة من ثلاث مراحل . حتى نحصل على جليسرين بتركيز 80٪ تقريبًا . نقوم بعد ذلك باختزال الشوائب الدهنية عند الدرجة 200°م عن طريق ترويق الجليسرين .

وأخيرًا يخضع المزيج لعملية تقطير عند الدرجة 200°م مع إضافة كمية قليلة من هيدروكسيد البوتاسيوم لتصبن الأحماض الدهنية إن وجدت ، ثم نكثف القطارة في خلال مراحل عدة حتى نحصل على جليسرين بنقاوة 99٪ ، وإذا كان الجليسرين الناتج ذا لون معين فإنه يُلجأ إلى عملية إزالة اللون باستخدام الفحم الفعال .

ب- صناعة الجليسرين من المواد البتروكيميائية :

وهي من الطرق الحديثة ونستخدم لذلك مادة البروبيلين ، كمادة أساسية وتتم العملية الصناعية وفق ما يأتي : نكلور البروبيلين تحت الضغط النظامي وعند الدرجة 500°م حيث ينتج لدينا 3 – كلور – 1 – بروبين :

$$CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} - CH = CH_2 + HCl$$

3 – كلور – 1 – بروبين

وعند تفاعل 3 – كلور – 1 – بروبين مع حمض الهيبوكلوريت **(HOCl)** عند الدرجة 38°م يتشكل لدينا جليسرين ثنائي كلور هيدرين:

$$2\,\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} - CH = CH_2 + 2HOCl \longrightarrow \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} + \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

جليسرين ثنائي كلورهيدرين

وتتم عملية التحلل المائي للجليسرين ثنائي كلور هيدرين باستخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم عند الدرجة 95°م ليعطي الجليسرين :

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ Cl - OH - Cl \\ \\ CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ Cl \quad Cl \quad OH \end{array} + 4NaOH \longrightarrow 2\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ OH \;\; OH \;\; OH \end{array} + 4NaCl$$

الجليسرين

وهناك طريقة أخرى أكثر ملاءمة وهي تتم بمفاعلة 3 – كلور – 1 – بروبين هيدروكسيد الكالسيوم لتشكيل إيبكلور هيدرين.

$$2\begin{array}{l} CH_2 - CH = CH_2 \\ | \\ Cl \end{array} + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \qquad\;\; \backslash \;\; / \\ Cl \qquad\;\; O \end{array} + Ca^{++}$$

ثم يتفاعل إيبكلورهيدرين مع الماء لينتج لدينا أحادي كلور هيدرين الجليسرين :

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \qquad\;\; \backslash \;\; / \\ Cl \qquad\;\; O \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ Cl \;\; OH \;\; OH \end{array}$$

أحادي كلوروهيدرين الجليسرين

ثم نفاعل أحادي كلور هيدرين الجليسرين هيدروكسيد الصوديوم لإنتاج الجليسرين :

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ Cl \;\; OH \;\; OH \end{array} + NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ OH \;\; OH \;\; OH \end{array} + NaCl$$

جليسرين

الاستخدامـــات الصناعيـــة للجليسريـــن :

يستخدم الجليسرين في الصناعة لإنتاج المتفجرات مثل النترو جليسرين، الذي يحضر من تفاعل الجليسرين وحمض البنزيك بوجود حمــض الكبريــت الوسيط :

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + HNO_3 \xrightarrow[10^\circ C]{H_2SO_4} \begin{matrix} CH_2 . O . NO_2 \\ | \\ CH . O . NO_2 \\ | \\ CH_2 . O . NO_2 \end{matrix} + H_2O$$

جليسرين   **ثالث نتروجليسرين**

ونترو الجليسرين الناتج له استعمالات عدة منها استعمالاته الطبية فـــي معالجة الذبحة الصدرية وغيرها ، وعندما تضاف إليه مواد مائلة، مثل: نشارة الخشب أو الرمل فإنه يصبح بشكل عجينة يطلق عليها اسم الديناميت.

والديناميت يستخدم متفجرًا أقل حساسية من ثلاثي نترو الجليـــسرين، وبالإضافة إلى ذلك يدخل الجليسرين في صنع السيلوفان ومواد التجميل، مثـــل: الكريمات، والمواد الصيدلية، والأغذية، والمشروبات .

* * *

"الأسئلة"

1 – في أي مجال من المجالات تستخدم المواد الدهنية ؟ وضح ذلك .

2 – كيف يستحصل على الأحماض الدهنية من التحلل المائي للأحماض الدهنية؟ أشرح الطرق التي تتحدث عن ذلك مستعيناً بالمعادلات .

3 – كيف يتم تحضير الأحماض الدهنية من أكسدة البرافينات ؟ وكذلك بين كيف يمكن تحضيرها من التحلل المائي الحامضي والقلوي والمستمر؟

4 – اشرح آلية تفاعلات أكسدة البرافينات للحصول على الأحماض الدهنية.

5 – ماذا تعرف عن صناعة الجليسرين سواء من التحلل المائي للمواد الدهنية أو من المواد البتروكيميائية؟ اشرح كل ما تعرفه عن ذلك مستعيناً بالمعادلات.

6 – ما أهم الاستخدامات الصناعية للجليسرين ؟

* * *

الباب الحادي عشر

صناعة وقود مشتقات البترول

الوقـــــود الغــــازي :

يشمل الوقود الغـــازي مجموعـــة مـــن الغـــازات القابلـــة للاحتـــراق مثل: الهيدروجين، والميثان، والإيثان، والبروبـــان، والأثيلـــين، وأول أكـــسيد الكربون وغيرها، وتتميز هذه الغازات كوقـــود عـــن الأنـــواع الـــصلبة مـــن الوقود بما يلي :

أ- تحترق غازات الوقود احتراقًا كاملاً دون فضلات أو خسارة .

ب- تمتزج مع الهواء بصورة متجانسة وبسهولة .

جـ- يكون استغلالها داخل المعمل في عمليات التـــسخين المباشـــر وغيـــر المباشر .

د- يكون اللهب الناتج عن احتراق هذه الغازات ذا درجات حرارية عاليـــة ويمكن التحكم به .

هـ- تتميز أهمية غازات الوقود في تسخين الأجهزة والمكائن المعقدة بصورة متجانسة .

و- تتضاءل فترة تشغيل المحركات بسبب سرعة اشـــتغال هـــذه الغـــازات وإطفائها بسهولة .

ز- يمكن التحكم فـــي طبيعـــة اللهـــب النـــاتج عـــن عمليـــة الاحتـــراق كونـــه عـــاملاً مؤكـــسدًا أو مختـــزلاً خاصـــة فـــي عمليـــات تعدين المعادن .

والجدول التالي يبين أهم الغازات المستعملة كوقود في المجالات الصناعية مع ذكر مكوناتها وقيمها الحرارية .

أنواع الوقود الغازية

أنواع الوقود	المكونات والنسبة المئوية					القمية الحرارية كيلو سعر / متر مكعب
	H_2	CO	CH_4	CO_2	N_2	
الغاز الطبيعي	-	-	90		-	9300
الغاز التركيبي	13	25	-	5	56	1240
غاز الماء	51	41	-	4	4	2940
غاز الفحم	52	18	18	5	6	4895

ومما هو معروف تعتمد القيمة الحرارية للوقود على محتوياته من غازي الميثان والهيدروجين فتزيد بزيادة نسبة أحدهما أو كليهما معًا .

الغاز الطبيعي :

يعتبر الغاز الطبيعي أهم أنواع الوقود الغازية في الطبيعة، ويستخرج من حقول خاصة بكميات كبيرة . ويحتوي الغاز الطبيعي على مواد هيدروكربونية متطايرة، ويمثل الميثان أهم مكوناته وهو يشكل حوالي **90%** منه .

أما غازي الإيثان والبروبان فيشكلان حوالي **3%** ، وبوجه عام تكون نسبة الميثان إلى الإيثان وإلى البروبان بالشكل **2:12** على التوالي، أما الهيدروكربونات ذات الأوزان الجزيئية الصالبة فتكون نسبتها ضئيلة جدًّا .

وإضافة إلى المكونات الهيدروكربونية ذات القيمة الحرارية الصناعية العالية يحتوي الغاز الطبيعي على بعض المكونات غير المرغوب بها مثل الماء وكبريتيد الهيدروجين، ولابد من إزالتهما قبل ضخ الغاز خلال الأنابيب أو إسالته بالضغط في قناني أسطوانية خاصة للاستعمال، والجدول التالي يعطي النسب المئوية لمكونات الغاز الطبيعي :

النسب المئوية لمكونات الغاز الطبيعي

المكونات	هولندا	فرنسا	إيطاليا	الولايات المتحدة	
				الغاز الجاف	الغاز الرطب
الميثان	81.9	69.3	95.9	99.2	87.0
الإيثان	2.7	3.1	1.4	–	4.1
البروبان	0.4	1.1	0.4	–	2.6
البيوتان	0.1	0.6	0.2	–	2.0
البنتان	0.1	0.7	0.1	–	3.4
كبريتيد الهيدروجين	–	15.2	–	–	–
ثنائي أكسيد الكربون	0.8	9.6	0.2	0.2	1.1
النتروجين	14.0	0.4	1.8	0.2	–

ويتم إزالة الماء من الغاز الطبيعي وهو على شكل البخار بإحدى الطرق التالية :

أ- طريقة الضغط :

يكبس المزيج الغازي في مكابس خاصة لتكثيف بخار الماء .

ب- طريقـــة التجفيـــف :

تستعمل مجففات خاصة من الألومنيا الفعال، أو البوكسايت، أو حامض الكبريتيك وغيرها .

جـ- طريقـــة جيربوتـــول :

تستدعي الضرورة إزالة كبريتيد الهيدروجين من الغاز الطبيعي؛ لأنـــه مادة مسببة للتآكل، وذات رائحة غير مرغوب بها إضافة إلى اعتبـــار كبريتيـــد الهيدروجين مصدرًا مهمًّا لعنصر الكبريت ذي القيمة الـــصناعية والاقتـــصادية العالية ، ويزال غاز كبريتيد الهيدروجين، كما ذكرنا بإحدى الطرق التالية :

1- طريقة جيربوتول : وتم شرحها في (ج)

2- طريقة الفوسفات :

$$K_3PO_4 + H_2S \longrightarrow KHS + K_2HPO_4$$

3- طريقة أكسيد الحديد :

$$Fe_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$$

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 6S$$

4- طريقة هيدروكسيد الصوديوم :

$$NaOH + H_2S \longrightarrow Na_2S + 2H_2O$$

5- طريقة هيدروكسيد الكالسيوم :

$$Ca(OH)_2 + H_2S \longrightarrow CaS + 2H_2O$$

غـــاز التصفيـــة :

عبارة عن مجموعة من المكونات الهيدروكربونيـــة الغازيـــة للبتـــرول الخام، ويتم فصل هذه المكونات الغازيـــة عـــن عمليـــة التقطيـــر التجزيئـــي

للبترول . يستعمل غاز التصفية مجالات مختلفة كمواد أولية في مجموعة مـــن الصناعات البتروكيميائية وكوقود .

الغـــاز الصناعـــي :

يحضر صناعيًا بإمرار كميات محدودة من الهواء الساخن، أو البخـــار خلال طبقات من فحم الكوك المتوهج ، ونجد أن تفاعلات الهواء الـــساخن مـــع الفحم تكون كما يلي :

عند إمرار الهواء الساخن على الفحم المتوهج يتكون أولاً غـــاز ثنـــائي أكسيد الكربون، ومن ثم غاز أول أوكسيد الكربون والذي يسمى بغـــاز الهـــواء حسب المعادلات الكيميائية التالية :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -974\ Kcal$$

$$C + O_2 \longrightarrow 2CO \qquad \Delta H = +41\ Kcal$$

ويتوقف مدى تحول غاز ثنائي أكسيد الكربون إلى أول أكـــسيده علـــى طبيعة الفحم ودرجة حرارة التفاعل . فعند درجة **1200**°م أو أكثر يكون التفاعل سريع جدًا حيث يتفاعل الكربون مع الأوكسجين مكونًا أول أكسيد الكربون فقط.

تفاعـــلات بخـــار المـــاء مع الفحـــم :

عند إمرار بخار الماء على الفحم المتوهج يتكون غاز يسمى بغاز الماء وحسب المعادلات الكيميائية التالية :

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = +30\ Kcal$$

وبما أن التفاعل ماص شديد للحرارة فإنه يؤدي إلى انخفـــاض درجـــة الحرارة وسرعة التفاعل تلقائيًا ، وإذا انخفضت درجة حرارة التفاعل إلى أقـــل من **900**°م تتكون كمية من غاز CO_2 كما في المعادلة التالية :

$$C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = +20\ Kcal$$

غـــاز الفحـــم :

يولد غاز الفحم النقي عادة من تسخين الفحم الحجري النقي في معـزل عن الهواء وهو ما يعرف بالتقطير الإتلافي إلى درجات حرارة عالية وضـغط عالٍ ، وأصبح في الوقت الحاضر استعمال الفحم الحجري النقي في هذا المجال غير اقتصادي؛ لذلك تستعمل بدلاً منه أنواع أخرى من الفحم الذي يحتوي على نسب عالية من الرماد .

وعلى ضوء ذلك تطورت طرق صناعية مناسبة وأهمها طريقة لورجي، وهذه الطريقة تعتمد على تسخين الفحم في وجود مزيج من الهواء وبخار الماء بنسب محدودة عند ضغط **20** جو .

إسالـــة الغـــاز الطبيعـــي :

لقد جرت منذ أوائل القرن الثامن عشر محاولات عديدة لإسالة الغازات، وكانت معظمها فاشلة؛ لأنها اقتصرت على زيادة الضغط دون البلوغ إلى درجة الحرارة الحرجة التي لم تكن معروفة آنذاك .

مثلاً نجح فاراداي فـي إسـالة ثنـائي أكـسيد الكبريـت، وكبريتيـد الهيدروجين، وثنائي أكسيد الكربون، والأمونيا ، ولكن فشلت محاولات كثيـرة لإسـالة الهيـدروجين والأكـسجين، والنتـروجين لعـدم تـوفر وسـائل التبريد للوصول إلى درجات الحرارة الحرجة لهذه الغازات لذا سميت بالغازات الدائمة .

وقد أصبح معروفًا بأن أية محاولة لإسالة غاز ما يجب أن يسبقها تبريد الغاز إلى درجة حرارته الحرجة أولاً وعند ذلك يلزم مقدار من الضغط لإنجاز عملية الإسالة .

ومن المعروف بأنه توجد حرارة معينة عند تجاوزها لا يمكن تحويل الغاز إلى سائل مهما كان الضغط الواقع عليه، وقد سماها (أندروز) بالدرجة الحرجة ، ويسمى الضغط اللازم لإسالة الغاز عند هذه الدرجة بالحجم الحرج، ويسمى حجم كمية الغاز عند درجته وضغطه الحرجين بالضغط الحرج .

ونرى اليوم أن جميع الغازات تحضر صناعيًا بالرغم من تفاوت خواصها بعملية تقنية متشابهة بحيث تشكل عمليات الإسالة بالتثليج خطوة مشتركة ضمن خطوات التحضير . وتعتمد طرق إسالة الغازات بصورة عامة على استنباط وسائل لإحداث التبريد الشديد وأهمها :

أ- **استعمال مخاليط التجميد** : يمكن الحصول على - **20**°م تحت الضغط من خليط الثلج وكلوريد الصوديوم وعلى - **50**°م بإضافة كلوريد الكالسيوم إلى الخليط .

ب- **التبريد بالتمدد العزلي لغازات مكبوسة وباردة**، وعلى هذا الأساس بنى كايتي جهازًا لإسالة كثير من الغازات .

جـ- **التبريد بالتبخر السريع للسوائل الطيارة** ، وقد انتفع به في صنع الثلج باستعمال الأمونيا، وقد وجد أنه إذا بخر سائل سريعًا أحدث برودة تكفي لإسالة غاز آخر ، إذ استطاع بكتي مثلاً أن يبخر سائل ثنائي أكسيد الكبريت حول غاز ثنائي أكسيد الكربون فأسال الأخير .

د- التبريد بتأثير جول – طوسن : تعتمد الطرق الحديثة لإسالة الغازات الدائمة على تأثير جول – طوسن ؛ ونتيجة لذلك فإن قليلاً من التبريد ينتج لمعظم الغازات المكبوسة عندما يسمح لها بالانتشار خلال حاجز مسامي إلى فضاء فارغ أو أقل ضغطًا منها .

فعندما يكبس الغاز تتقارب جزيئاته ويزداد جذبها المتبادل ، أما بعد انتشارها من مسامات الحاجز ، فإن المسافات بين الجزيئات تصبح أكبر مما كانت عليه .

ويعني ذلك أن شغلاً داخليًا قد أنجز ضد قوى الجذب المتبادل . وتؤخذ الطاقة اللازمة لهذا الشغل من حرارة الغاز فيبرد ويسيل الغاز دون تبريد خارجي .

ولإسالة الهواء صناعيًا يكبس الهواء النقي أولاً بمقدار **200** ضغط جوي، بحيث تسحب الحرارة الناتجة عن الكبس بجهاز تبريد مائي ، ثم يدخل الهواء المكبوس الأنبوب الداخلي من أنبوبين نحاسيين مزدوجين وحلزونيين .

ويسمح للهواء في نهاية الأنبوب بالتمدد فجأة خلال فتحة ضيقة إلى غرفة واسعة فيبرد الهواء ، ثم يدخل الهواء الأنبوب الخارجي مسببًا هذه المرة تبريد الغاز المستمر من الدخول إلى الأنبوب الداخلي، وهكذا يستمر التبريد حتى يسيل الهواء .

ويمكن فصل الهواء النقي إلى مكوناته (النتروجين والأكسجين) بعملية التقطير التجزيئي، وفيها تتبخر مكونات الهواء المسال اعتمادًا على مدى الفرق

في درجات الغليان حيث درجة غليان النتروجين - 195.8°م ودرجة غليان الأكسجين - 183°م ، فعند تسخين الهواء المسال يحتوي الطور البخاري على حوالي 93 % من غاز النتروجين ويكون السائل المتبقي غنيًا بالأكسجين .

وتتم عمليات التقطير تقنيًا وبصورة عامة في وحدات تقطير يتكون كل منها من زوج من أعمدة تقطير بينهما مبادل حراري لإعادة تسخين مكونات عملية التقطير .

حيث يعمل العمود السفلي (عمود الضغط العالي) عند 5 – 6 ضغط جوي والعمود العلوي عند 0.7 – 0.8 ضغط جوي ، ويتبخر الهواء المسال من العمود السفلي ويتصاعد بخار النتروجين إلى قمة العمود ويرسل إلى جهاز التكثيف وتكون نقاوته عالية .

بينما يتكاثف بخار الأكسجين عبر ألواح العمود السفلي ويتساقط إلى أسفل العمود، بذلك يكون السائل المتجمع في أسفل العمود السفلي غنيًّا بالأكسجين .

ويتم تكثيف النتروجين بدورة (هايلادنت) وهي تتضمن انضغاط الغاز إلى ضغط عالٍ أو استخدام مبردات خارجية . علمًا أن دورة هايلادنت تعتمد على مبدأ (لندا) للتبريد .

وعلى نفس المبدأ يمكن إسالة الغازات الطبيعية أيضًا بواسطة التثليج الميكانيكي (الحركي) ، وتسمى أيضًا دورة التثليج المنفصلة (المشتعلة) لانخفاض درجة حرارة الغاز الطبيعي بمراحل إلى - 162°م .

حيث تنخفض درجة الحرارة في الخطوة الأولى إلـى حـوالي – 38°م باستعمال البروبان المسال كمادة للتبريد ، وتنخفض درجة الحرارة في المرحلة الثانية إلى – 100°م مستخدمًا سائل الأثيلين كمادة للتبريد ، وقد برد الغاز الآن إلى الحد الذي يمكن إسالته تحت الضغط المنخفض ، والتبريد النهـائي إلـى – 162°م ويرسل الغاز المسال إلى مجالات استهلاكه أو خزنه .

وبنفس التقنية يمكن إسالة غاز البترول، وهو يشمل بصورة عامة على الهيدروكربونات الثلاثية، والرباعية من: البروبـان، والبـروبيلين، والبيوتـان العادي، والبيوتيلين، والأيزوبيوتات .

وتنقسم الغازات الصناعية بصورة عامة من حيث إمكانية إسالتها إلـى مجموعتين رئيسيتين :

أ- مجموعة الغازات إلى يمكن إسالتها بسهولة عنـد درجـات الحـرارة والضغط العاديين ، ومن أهم هذه الغازات : الهيـدروجين، والهيليـوم؛ والأوكسجين، والنتروجين، والأرجون، وأول أكسيد الكربون .

ب- مجموعة الغازات التي لا يمكن إسالتها بسهولة عند درجات الحـرارة والضغط العاديين، ومن أهم هذه الغازات : الكلـور، وثنـائي أكـسيد الكبريت، والأمونيا، وأوكـسيد النتريـك، وثنـائي أكـسيد الكربـون، وفلوريدات الكربون .

ويشكل الأستيلين مجموعـة مـستقلة بمفـرده وتقـع خواصـه بـين المجموعتين. ونتيجة التقدم التقنـي الهائـل فـي مجـالات إسـالة الغـازات، فقد أصبح مـن الـصعب وضـع حـد فاصـل بـين هـذه المجموعـات .

وكذلك نتيجة كثرة استعمال هذه الغازات في الطور السائل عند درجات حرارية منخفضة جدًا .

وفيما يلي جدول يبين درجات غليان وانصهار أغلب الغازات الصناعية.

درجة غليان وانصهار بعض الغازات الصناعية

الغـــاز	الرمز	درجة الغليان	درجة الانصهار
الهيدروجين	H_2	- 252.78	- 259.20
الهيليوم	He	- 268.93	-
النتروجين	N_2	- 195.81	- 210.02
الأكسجين	O_2	- 182.97	- 218.83
الأوزون	O_3	- 112	- 252
الفلور	F_2	- 188	- 220
النيون	Ne	- 246.1	- 248.60
الكلور	Cl_2	- 33.95	- 100.5
أول أكسيد الكربون	CO	- 191.5	- 205
ثاني أكسيد الكربون	CO_2	- 78.48	- 56
الميثان	CH_4	- 161.5	- 182.5
الإيثان	C_2H_6	- 88.6	- 183.6
البروبان	C_3H_8	- 42.6	- 189.9
البيوتان الاعتيادي	C_4H_{10}	- 10.2	- 145
الإيثلين	C_2H_4	- 103.5	- 169.4
الأسيتيلين	C_2H_2	- 83.6	- 81
الأمونيا	NH_3	- 33.4	- 77.7
أكسيد النتروز	N_2O	- 88.7	- 90.8
أكسيد النتريك	NO	- 152	- 163.5
ثاني أكسيد النتريك	NO_2	+ 21.1	- 11.3

جازوليـــــن الطيـــــران :

في بداية الطيران كانت المحركات المكبسية هي الشائعة والمستخدمة في جميع المجالات وكان مصدر الطاقـــة هـــو الوقـــود الهيـــدروكربوني فقـــط، وبعد صنع الطائرات النفاثة ذات المحركـــات التوربينيـــة ظهـــرت دراســـات جديدة لتحضير أنواع أخرى مـــن الوقـــود غيـــر الهيدروكربونيـــة كـــالكحول والأيثر وغيرها .

ويتكون جازولين الطائرات بـــصورة عامـــة مـــن الهيـــدروكربونات فقط ولها محتوى حـــراري عـــالٍ ، ويحتـــوي خـــام البتـــرول كمـــا ذكرنـــا مسبقًا على هيـــدروكربونات مختلفـــة فـــي صـــفاتها الفيزيائيـــة والكيميائيـــة باختلاف عـــدد ذرات الكربـــون والهيـــدروجين فيهـــا وكيفيـــة ربـــط هـــذه الذرات مع بعضها .

وقد وجد أن بعض هذه المكونات مناسبة لتشغيل مكابس المحركـــات . ويمكن بصورة عامة تصنيف المركبات الهيدروكربونية إلى ثلاث مجموعـــات: البارافينات، والأيزوبارافينات (القـــانون العـــام **$CnH_2n + 2$**)، والنفثينـــات (**CnH_2n**)، والأرومات (**C_6H_6- 6**) .

وتختلف نسب هذه المجاميع في الخام باختلاف أصله والذي بدوره يؤدي إلى اختلاف نوعية الجازولين، والمفروض أن يحتوي جازولين الطائرات على نسبة عالية من محتوى الأيزوبارافينات مع نسب قليلة من النفثينات والأرومات.

ويحتوي جازولين الطائرات فـــي الغالـــب علـــى **84 %** هيـــدروجين، و**15%** كربون، مع آثار من الكبريت، والرصاص، والبـــروم، والنتـــروجين، والأكسجين الموجودة في المضادات المستخدمة والماء .

وللحصول على أنواع جيدة من الجازولين ذي الكفاءة العاليـــة وعـــدد أوكتاني عالٍ يجب القيام بمعالجات خاصة تتضمن :

أ- عملية الألكلة : تتحد الهيدروكربونات غير المشبعة (C_4) الناتجة من غازات التحلل الحراري مع أيزوبيوتات مكونة منتجات أيزوبارافينية عالية .

ب- عملية الأروماتية : على مشتقات النفثا لإنتاج الهيدروكربونات الأروماتية، إلا أن الحاجة إلى أنواع الجازولين الحسن أدت إلى تطوير عدة عمليات صناعية في مجال تصفية البترول كالتحول التركيبي للبترول والبلمرة والألكلة وغيرها .

الاحتراق في محركات الاشتعال بالشرارة :

إن التفاعل الأساسي في المحركات هو أكسدة جزيئات الهيدروكربونات وهي تتم بكبس مزيج من الهواء وغاز الجازولين وإشعاله بواسطة شرارة كهربائية، ويمكن حساب نسب مزيج الهواء والجازولين اللازم للاحتراق من المعادلة التالية :

$$2C_8H_{18} + 2SO_2 \longrightarrow 16CO_2 + 18H_2O$$

بافتراض أن المزيج المعقد من الهيدروكربونات يسلك سلوك الأوكتان، وقد وجد أن المحرك يعمل بكفاءة أكبر عند استعمال مزيج غني بالوقود وتكون نسبة الوقود إلى الهواء أكثر من النسبة الحسابية المحسوبة في المعادلة بمقدار **15 – 20 %** .

ويرجع السبب إلى أنه عند درجات الحرارة العالية يتحول في الأسطوانة بعض ثاني أكسيد الكربون إلى أول أكسيده ، وقد جرت محاولات عديدة للتعرف على تفاصيل ميكانيزم التفاعل بين الهيدروكربونات والأكسجين ، لكن لصعوبة إجراء التجارب فالنظريات المعروفة لا تزال متناقضة .

والمعروف أن عملية الأكسدة هي تفاعل متسلسل تتضمن جزيئات أو جذورًا غير ثابتة يصعب التعرف عليها عمليًا . غير أن هناك اتفاق عام على أن

بيروكسيد الهيدروجين الذي يستعمل كعامل مؤكسد يلعب دورًا بارزًا في التفاعل.

ومن خواص جزيئات البيروكسيدات جميعًا وجود ذرتين من الأكسجين مرتبطين مع بعضهما ، مثلاً تركيب بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 يكون على شكل H—O—O—H مع كون الجزيئة غير مستقيمة . والصيغة المثلى للبيروكسيد العضوي هي :

$$
\begin{array}{c}
\quad\;\; H \\
\quad\;\; | \\
R - C - O - O - H \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; H
\end{array}
$$

حيث إن R يمثل جذرًا عضويًا ، ويمكن توضيح مجموعة تفاعلات أكسدة الهيدروكربونات على الوجه التالي :

(i) $R-CH_3 + O_2 \longrightarrow R.\,CH_2- + HO_2-.$

(ii) $R.CH_2- + O_2 \longrightarrow R.\,CH_2.\,OO-.$

(iii) $R.CH_2.OO- + R.\,CH_3 \longrightarrow RCH_2OOH + R.CH_2-$

ونجد أن تكوين جذر حر واحد ($R.\ CH_2\ -$) في المرحلة الأولى يؤدي إلى تكوين عدد كبير من جزيئات البيروكسيد (RCH_2OOH) في المرحلة الثانية والثالثة من التفاعلات المتعاقبة ، وبما أن بيروكسيد الهيدروجين غير ثابت ، إذن تتكسر الرابطة بين ذرتي الأكسجين بسهولة لتكوين جذرين :

(iv) $R.\,CH_2.\,OOH \longrightarrow R.\,CH_2.\,O- + -OH.$

ويتفاعل كل جذر بطريقة مباشرة أو غير مباشرة مع جزيئات الهيدروكربونات، وتتكون جذور أكثرها من النوع RCH_2-

(v) $R.\,CH_2.\,O- \longrightarrow R- + H.CHO.$

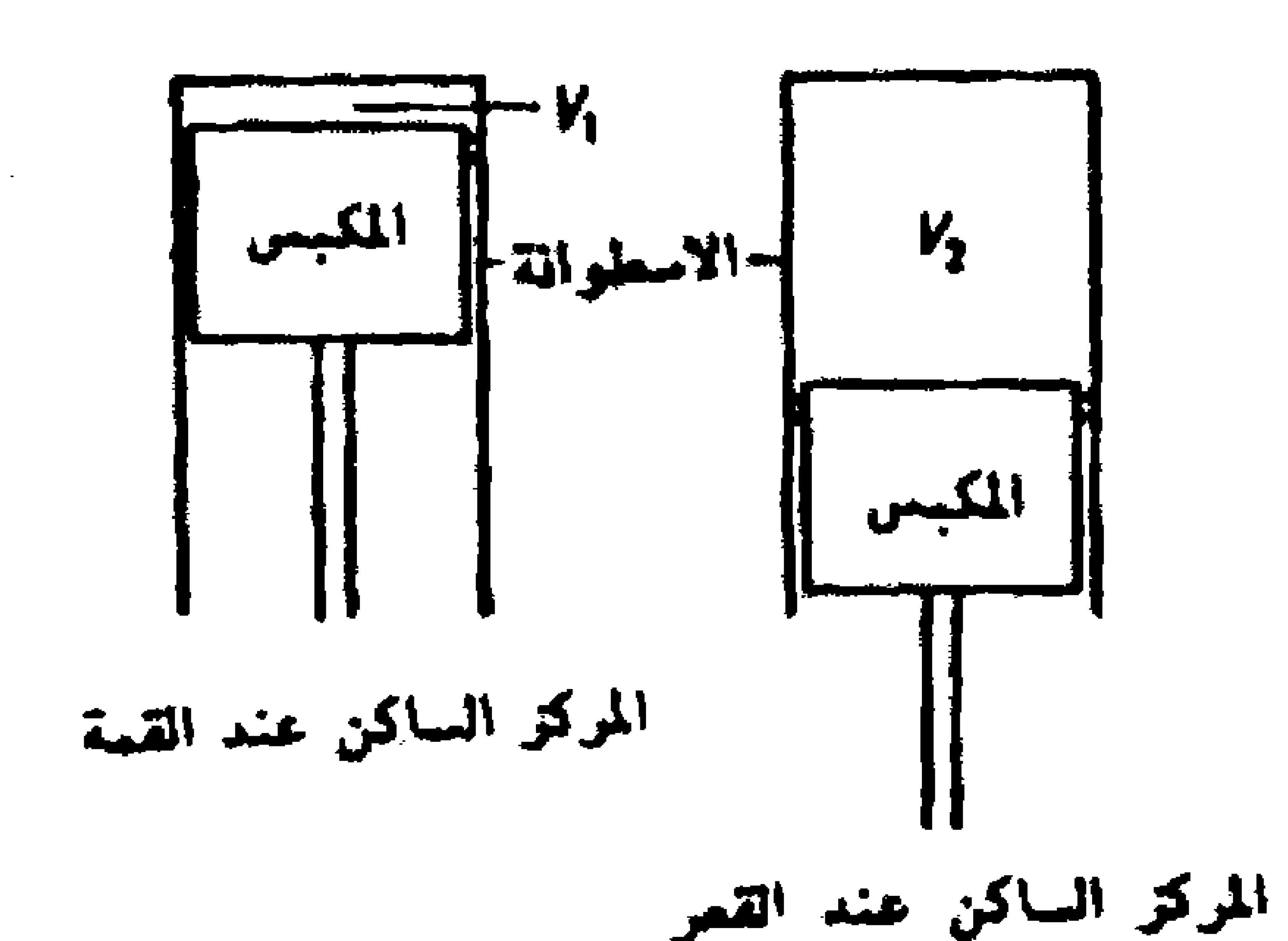
$$R- + R.CH_3 \longrightarrow RH + R.CH_2-.$$

$$\text{(vi)} \quad R.CH_3 + -OH \longrightarrow H_2O + R.CH_2-$$

كما أن تكوين جذرين في الخطوة الرابعة يؤدي إلى تفرع السلاسل وزيادة كبيرة في سرعة الأكسدة . ومن الضروري أن تتم عملية الاحتراق في المحركات بشكل منتظم ، فبعد بدء التفاعل بفعل الشرارة ينتشر اللهب بسرعة خلال المزيج الغازي ، ويؤدي الغاز إلى خفض المكبس داخل الأسطوانة .

وفي حالة حدوث الأكسدة بسرعة عالية يحدث انفجار في الخليط الغازي، وينتج عنه صوت يسمى القرقعة، والقرقعة ظاهرة اشتعال ذاتي لخليط الوقود والهواء بسبب حدوث الأكسدة بسرعة عالية. وتعتمد الأكسدة على عدد ذرات الكربون والطبيعة التركيبية لجزيئة الهيدروكربون ودرجة الحرارة .

وتعتمد درجة الحرارة بدورها على نسبة حجم الغاز فوق المكبس في موقع المركز الساكن عند الأسفل ونسبة حجم الغاز فوق المكبس في موقع المركز الساكن عند القمة وتدعى نسبة الانضغاط، وكما تبين في الشكل التالي :

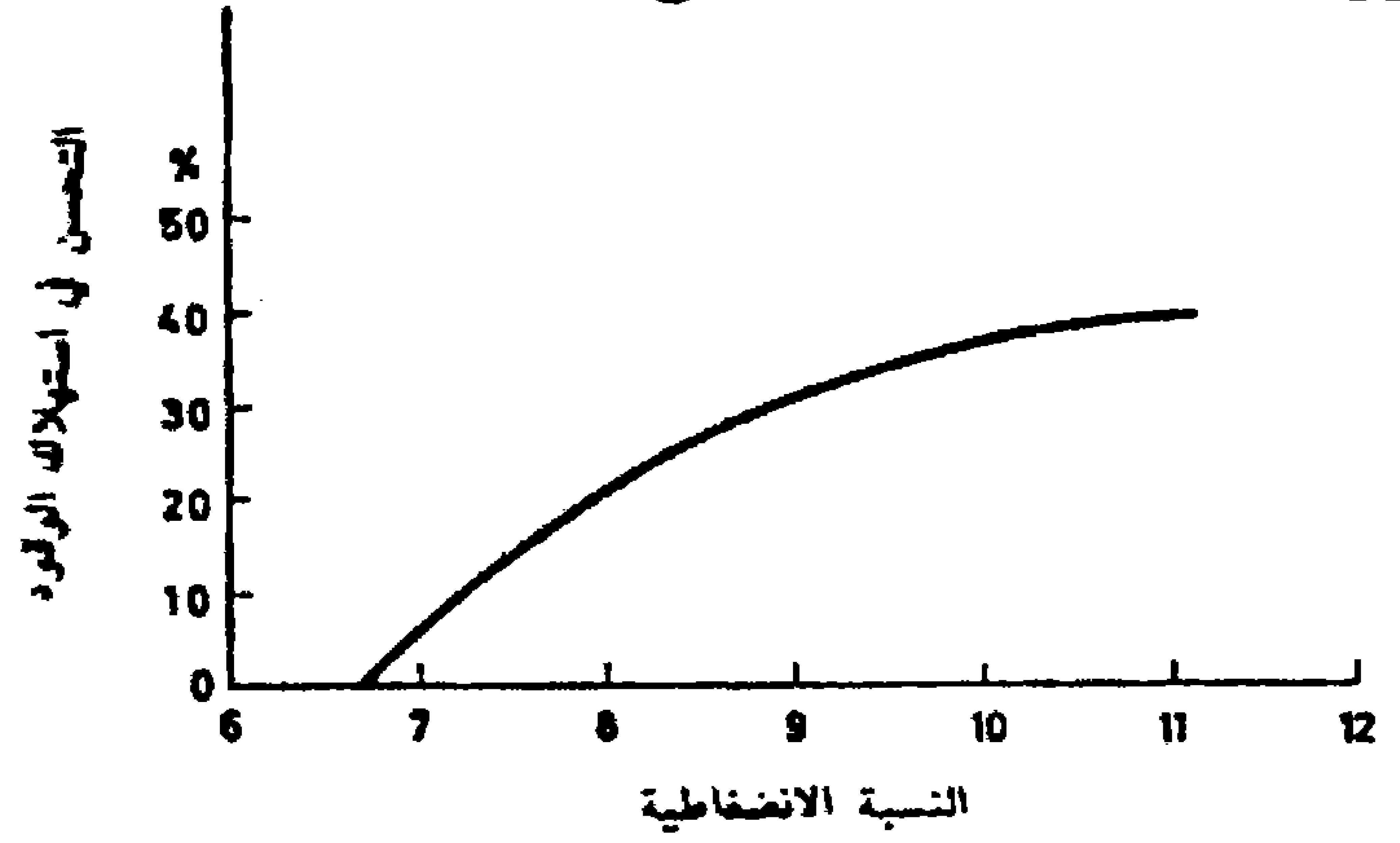


النسبة الانضغاطية = V1/V2

ويبدأ الاحتراق الصحيح للوقود بشرارة كهربائية تحدث خلال جزء من الثانية قبل اكتمال دورة الانضغاط في المكبس . وعلى الوجبة الغازية أن تحترق بمعدل سريع ومنتظم، بحيث تتمدد الغازات الحارة وتدفع المكبس إلى الأسفل، وتحدث القرقعة في المحرك بسبب احتراق أسرع بكثير من المطلوب وهو يؤدي إلى زيادة الضغط قبل الشرارة أو بعدها .

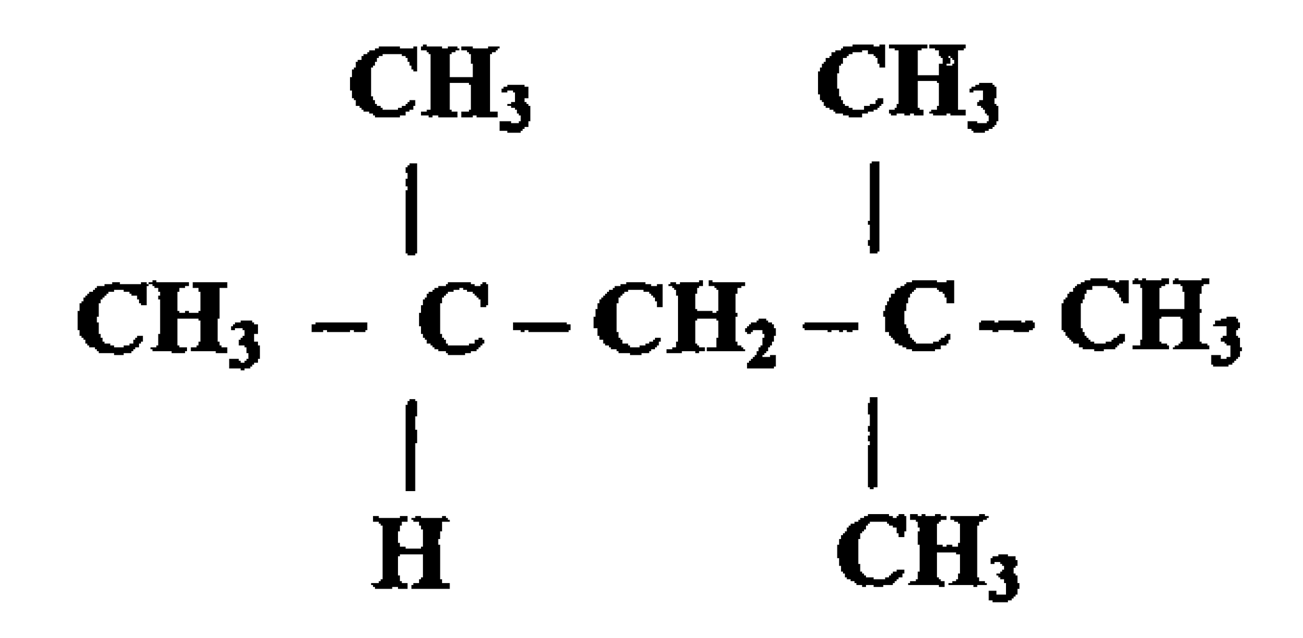
وتضرب موجات القرقعة الصوتية جدران الأسطوانة والمكبس وتنشر طاقتها على شكل صوت وحرارة، ويمكن تقليل القرقعة بإبطاء أو تأخير الشرارة لكي يحترق الوقود عند ضغوط أقل عندما يكون المكبس في طريقه إلى الأسفل .

وبوجه عام فإن استهلاك المحركات لوقود الجازولين تنخفض بزيادة النسبة الانضغاطية، وكما يبين في الشكل التالي والذي يظهر العلاقة بين التحسن في استهلاك الجازولين والنسبة الانضغاطية ؛ لذلك من المفضل تصميم محركات تكون النسبة الانضغاطية لها أعلى ما يمكن .



العلاقة بين الانضغاطية والتحسن في استهلاك الوقود

وقد وجد أن للأيزو أوكتان C_6H_{18} بصيغته التركيبية خواصًا احتراقية جيدة ، وله ميل قليل للانفجار عند مزجه مع الهواء عند درجة حرارة عالية، بينما يميل الهيبتان العادي ذو السلسلة المستقيمة إلى الانفجار بسهولة .



ويمكن مقارنة الخواص الاحتراقية لأي وقود هيدروكربوني بخـــواص الأيزو أوكتان والهيبتان العادي باستعمال كل منهم تحت ظروف قياســية فــي محرك أحادي الأسطوانة . يتمتع المحرك القياسي **C . F . R** بخاصية النسبة الانضغاطية مستمرة التغيير وبوجود جهاز كهربائي للاستدلال علـــى حــدوث الانفجار .

وعند اختبار الوقود تعين النسبة الانــضغاطية التـــي يحـــدث عنـــدها الانفجار. وبعد ذلك يتم تحضير مجموعة من المخاليط المختلفـــة مـــن الأيـــزو أوكتان والهيبتان العادي واختبارهما لمعرفة الخليط الذي يحدث قرقعة عند نفس النسبة الانضغاطية .

والوقود الذي يسبب قرقعة عند نفس النسبة الانضغاطية للأيزو أوكتـــان النقي يعطى له عدد أوكتان (**O.N**) قدره مائة (**100**) والذي يشبه الهيبتـــان العادي النقي يعطى له عدد أوكتان قدره صفر . وبالمثل يمكـــن تحديـــد عـــدد الأوكتان للوقود بمقارنة بمزيج من الوقود القياسي .

فمثلاً الجازولين الذي له نفس الخواص الاحتراقية لمزيج مكـــون مـــن **85%** أيزو أوكتان و **15 %** هيبتان عادي يعطي عدد الأوكتان **85** ، ويبين في الجدولين التالين خواص أوكتان لعدد من الهيدروكربونات النقيـــة المستحـــصل عليها بنفس الطريقة .

عدد الأوكتان للهيدروكربونات

المركب	الصيغة الجزيئية	عدد الأوكتان
البنتان العادي	C_5H_{12}	62
الأيزونيتان	C_5H_{12}	90
الهيكسان العادي	C_6H_{14}	26
2 -البنتان المثيلي	C_6H_{14}	71
البينتين - 2	C_5H_{10}	80
البنزين	C_6H_6	100

عدد الأوكتان لبعض المركبات الهيدروكربونية المكونة للجازولين

الهايدروكاربون	عدد الأوكتان	درجة الغليان °م
البنتان العادي	62	36
2 – مثيل بيوتان	90	28
البنتان الحلقي	85	-
الهكسان العادي	26	69
2 – مثيل بنتان	73	60
2 – 2 – داي مثيل بيوتان	93	50
هكسين	63	64
هكسين	81	68
بنزين	100	80
الهكسان الحلقي	-	81
الأوكتان العادي	0.0	126
2 – مثيل هبتان	-	-
4.2.2 – تراي مثيل – بنتان (أيزواوكتان)	100	99

أوكتين 1	35	122
أوكتين 2	-	125
أوكتين 3	68	123
أورثو – ميتا وبارازايلين	100	-
أثيل بنزين	98	137
داي مثيل هكسان	1.2	130
أثيل هكسان الحلقي	41	131

وعند مقارنة خاصية العدد الأوكتاني للهيدروكربونات النقية يتضح أن الهيدروكربونات متفرعة السلسلة تفوق مستقيمة السلسلة أو أن الأوليفينات تفوق البارافينات، أما الهيدروكربونات الأروماتية لها خواص احتراقية جيدة جدًّا .

ويمكن القول بأن عدد الأوكتان للجازولين المستحصل عليه بالطريقة القياسية لا يتطابق دائمًا مع سلوك الوقود عند استعماله في السيارة تحت الظروف الاعتيادية، فالوقود الذي عدده الأوكتاني 85 ليس بالضرورة أفضل من الوقود الذي عدده الأوكتاني 75 .

وبناء على هذا التباين فقد تم اختيار عدد من وقود السيارة وتصنيفها من حيث الأداء ، وتتلخص الطريقة بزيادة سرعة السيارة وهي في وضع الترس الأعلى ثم تعيين السرعة التي تتوقف عندها القرقعة .

يعاد فحص أنواع الوقود بالمحركات القياسية C . F . R وتعدل ظروف تشغيلها حتى يتم الحصول على عدد أوكتان مماثل للعدد المستحصل عليه بالسيارة ؛ لذلك تصنف قيم عدد الأوكتان إلى قيم طريقة المحرك وقيم طريقة البحث . وتتبين ظروف التشغيل القياسية النسبية في الجدول التالي :

ظروف تشغيل المحرك القياسي

	طريقة البحث	طريقة المحرك
المحرك (دورة / دقيقة)	6 ∓ 600	9 ∓ 900
درجة الحرارة (مئوية)	2 ∓ 50	2.5 × ∓ 40
سرعة الاحتراق	13	متغير
درجة حرارة محلول التبريد (°م)	3 ∓ 100	3 ∓ 100

وبصورة عامة تكون قيمة عدد الأوكتان بطريقة البحث أعلى منها في طريقة المحرك بقيمة تتراوح بين واحد إلى عشرة وحدات . وتوجد الآن أنواع من الوقود بعدد أوكتان أكبر من 100 .

ويتم تعيين عدد الأوكتان لهذه المواد نسبة إلى مزيج من الأيزو أوكتان ورابع إثيل الرصاص وهو سائل عديم اللون وسام ، لكن وجوده مع الهيدروكربونات يؤدي إلى منع حدوث القرقعة .

وقد وجد أن القرقعة التي تتولد في المحرك سببها تركيب الوقود وللحصول على وقود تجاري قياسي تستعمل مضادات القرقعة . وقد استعملت في البداية صبغة اليود ، ثم وقع الاختيار على ألكينات الرصاص وهي كما يلي :

رابع أثيل الرصاص	$pb (C_2H_5)_4$
رابع مثيل الرصاص	$pb (CH_3)_4$
ثالث أثيل مثيل الرصاص	$pb (C_2H_5)_3CH_3$
ثاني أثيل ثاني مثيل الرصاص	$pb (C_2H_5)_2 (CH_3)_2$
أثيل ثالث مثيل الرصاص	$pb C_{25} . (CH_3)_3$

إن ميكانيزم مفعول مركبات الرصاص كمضادات القرقعة معقد جدًا ودورها غير معروف بالضبط ، إلا أن إحدى النظريات تعطي تفسيرًا، لذلك بأن مركب الرصاص يتحول إلى سحابة من أكسيد الرصاص على شكل دقائق متناهية الصغر في الأسطوانة، وتتفاعل هذه الدقائق مع جزيئات كبيروكسيد الهيدروكربونات .

ويؤدي هذا التفاعل إلى إبطاء سير التفاعل المتسلسل، ومن ثم تقليل فرص الانفجار ومن مساوئ استعمال رابع مثيل الرصاص كونه سامًّا مما يحد من كميته المضافة إلى الجازولين بحيث لا تزيد عن **0.75** سنتيمترًا مكعبًا لكل لتر جازولين .

ولا ينتج عن احتراقها ترسبات من الرصاص، أو أكسيد الرصاص داخل الأسطوانة خاصة في مدخل الصمام وفوق سنون شموع الاحتراق .

ويمكن منع حدوث الترسبات إلى حد ما بإضافة ثنائي بروميد الأثيلين $C_2H_4Br_2$ إلى الجازولين حيث يحول الرصاص إلى بروميد الرصاص وهو مركب متطاير يخرج من الغازات المحروقة ، لكن هذه الطريقة لإزالة ترسبات الرصاص ليست فعالة في السيارات الحديثة ذات النسبة الانضغاطية العالية خاصة أثناء حركة المحركات في زحام المرور .

وتضاف حاليًا فوسفات المركبات الأروماتية كفوسفات ثنائي فينيل الكريسول، الذي يعمل على تقليل ترسبات مركبات الرصاص على سنوات شموع الاحتراق :

متطلبات نوعية جازولين الطائرات :

أ- مميزات ضد القرقعة :

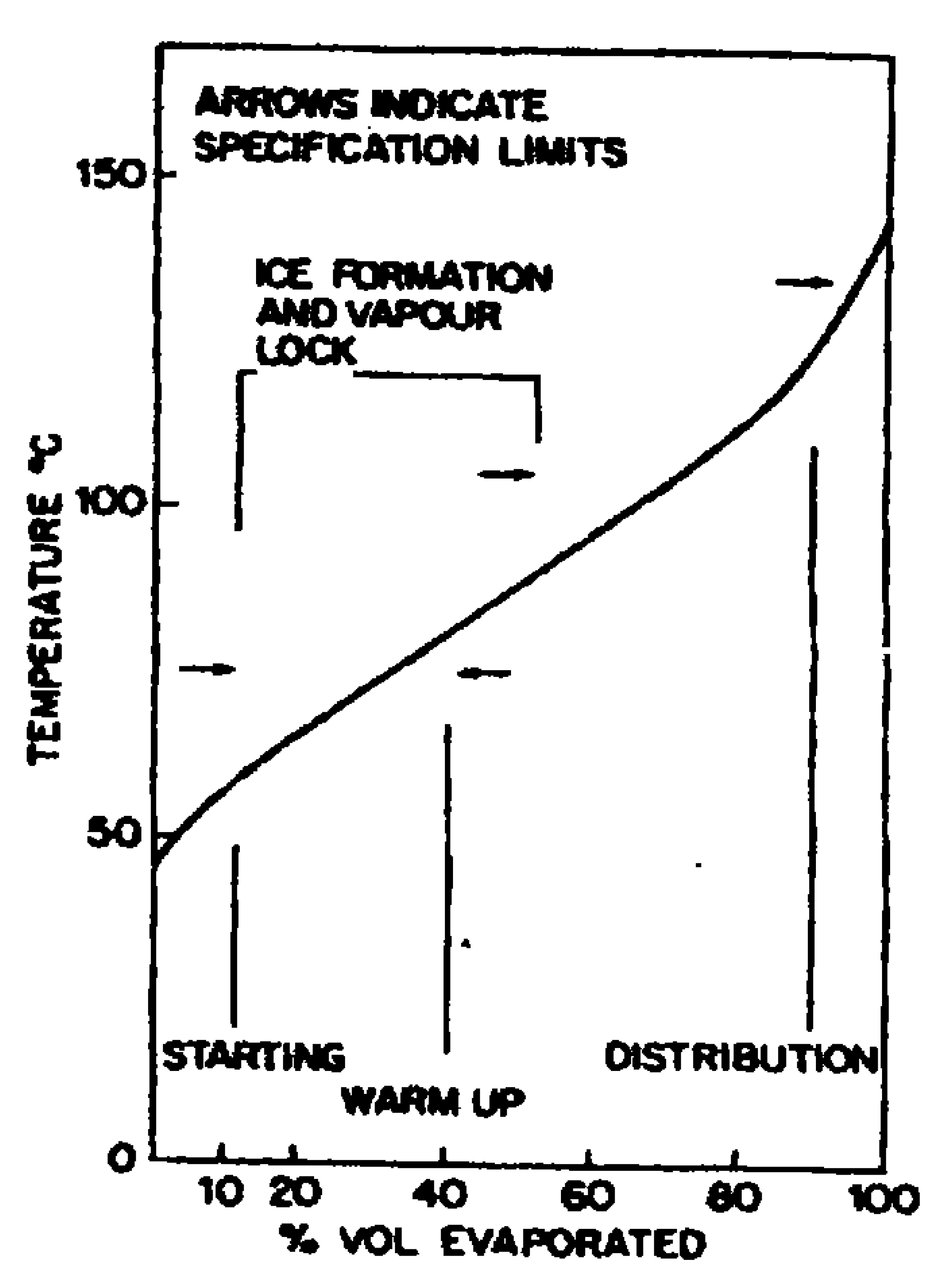
وقد سبق الحديث عنها من قبل .

ب- التطايريـــــــة :

في عمليات الحرق يجب أن يحترق الوقود بكامله في الطور البخـــاري (الغازي) ويجب أن تتميز محركات الاحتراق الداخلي بقابلية تحويل الوقـــود السائل إلى الطور البخاري، ويجب أن يكون الوقود في الطور البخاري أثنـــاء فترة تكوين الومضية .

ويؤدي عدم السيطرة والتحكم على تنظيم درجة تطاير الوقود إلى ظهور صعوبات ومشاكل خلال تشغيل المحرك وخاصة في الجو البارد . ويمكن تنظيم كفاءة الوقود التطايرية من خلال عملية التقطير .

وبما أن الوقود يتكون مـــن مـــزيج هيـــدروكربوني وتقـــع درجـــات غليانه بين 30 - 150° ؛ لـــذلك بالإمكـــان دراســـة العلاقـــة بـــين درجـــات الحرارة التي تتقطر عندها نـــسبة معينـــة مـــن الوقـــود، كمـــا هـــي مبينـــة في الشكل التالي :



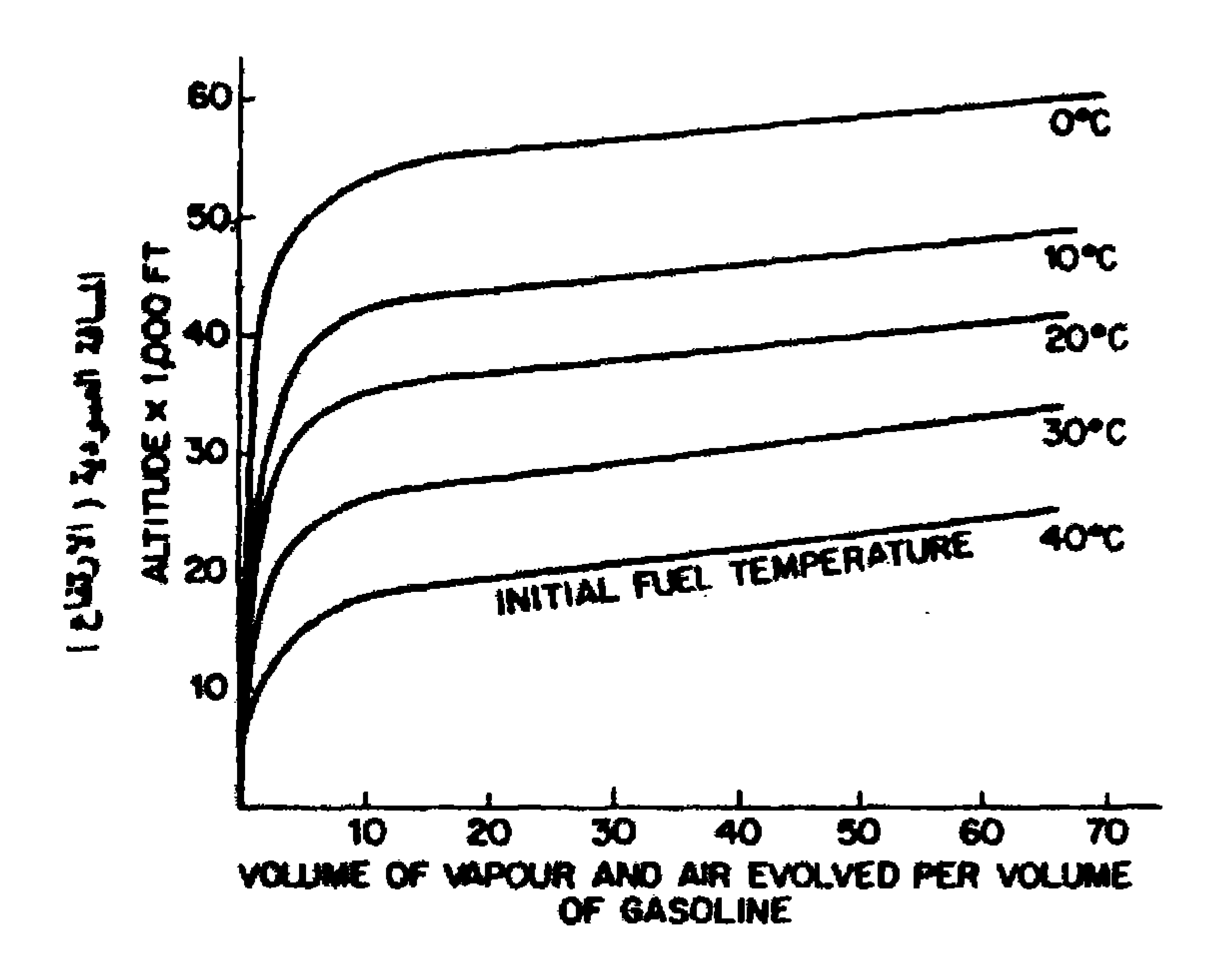
المنحنى البياني وتقطير جازولين الطيران مع كفاءة المحرك

وتعتبر النسبة المتبخرة 10 % دليل مقارنة درجة الحرارة التي عندها يبدأ المحرك في الوضع البارد بالتشغيل . وتعتبر النسبة 40 % دليل مقارنة السرعة التي تحمي عندها المحرك ، بينما يدل مجموع 10 – 50 % على علاقة درجة الحرارة مع كفاءة تكوين الثلج في التصميم الأنبوبي للمحرقة ولكبح البخار .

وتبين النسبة 90 % على الدرجة الحرارية للوقود الذي يحتوي على مكونات غير متطايرة ، وكما أن اختبار التقطير القياسي لا يعطي التطايرية الأولية للجازولين بصورة دقيقة، وتعتبر نقطة التبخر 10 % وهي تعيين الدرجة العظمى غير كافية لتعين المكونات المتطايرة الكثيرة، أو لتعيين مقدار غازات البترول المذابة .

وفي هذه الحالة يجب إيجاد علاقة مناسبة بين الضغط البخاري والبخار المتكون، ويسمى الاختبار المستخدم لهذا الغرض باختبار الضغط البخاري لرايد . ويتراوح الضغط المستخدم بين 7 – 5.5 جو عند 37.8°م .

ويوضح الخط البياني في الشكل التالي مدى تكوين البخار عند المسافة العمودية لمدى درجة حرارة الوقود المقاسة عند الإقلاع ، وعلى هذا الأساس تحتاج درجات تطايرية الوقود الأولية المنخفضة إلى ارتفاع أقل وعنده يحدث تبخر الوقود .



جـ- الطاقة النوعية والكثافة:

تعتمد قوة المحرك لمزيج وقودي قوي على وزن كل من الهواء والوقود المستهلكين وبدروها على مجمل الطاقة المزودة (جول / جرام) . وبصورة عامة يزداد المحتوى الحراري لكل جرام للوقود الهيدروكربوني عند انخفاض كثافته ويقل لكل جالون (حجمًا) .

د- نقطة التجمد:

يجب ألا تتجاوز نقطة تجمد جازولين الطيران عن 60°م ، وهي الدرجة التي عند تبريد الوقود تتكون بلورات من الوقود وتختفي عند رفع درجة الحرارة .

هـ- نقطة الوميض:

تعتبر درجة الاشتعال الذاتي (التلقائي) ونقطة الوميض ونقطة الاحتراق من الاختبارات الشائعة لمعرفة جودة الوقود؛ ولأجل زيادة سرعة

احتراق الوقود يجب أن تكون درجة اشتعال الوقود أقل بكثير من درجة حرارة الهواء المضغوط داخل الأسطوانة .

وترتبط درجة الاشتعال الذاتي ارتباطًا وثيقًا بمواصفات الوقود الفيزيائية والكيميائية ، وترتبط طبيعة الأسطوانة أيضًا بعوامل عديدة كوجود الترسبات داخل الأسطوانة وطبيعة تركيب الأسطوانة وتركيز البخار والضغط الإجمالي داخلها .

وتكون درجة اشتعال الهيكسان 366 °م والهيبتان 330 °م والبنزين 420 °م، ويمكن الوصول إلى نقطة الوميض بواسطة الزيادة التدريجية في درجة حرارة المنتج البترولي داخل قدح الوميض القياسي وحتى تتجمع كمية معينة من البخار .

وهي كافية لتكوين وميض عند مرور لهب فوق فوهة القدح، وتسمى درجة الحرارة التي تحدث عندها هذه الظاهرة بنقطة وميض المنتج البترولي وتدل بصورة مباشرة على مقدار الوقود المتطاير ، وتلعب كل من ذوبانية الماء وثبوتية الخزن واللزوجية دورها في نوعية الجازولين .

وقود المحركات التوربينية :

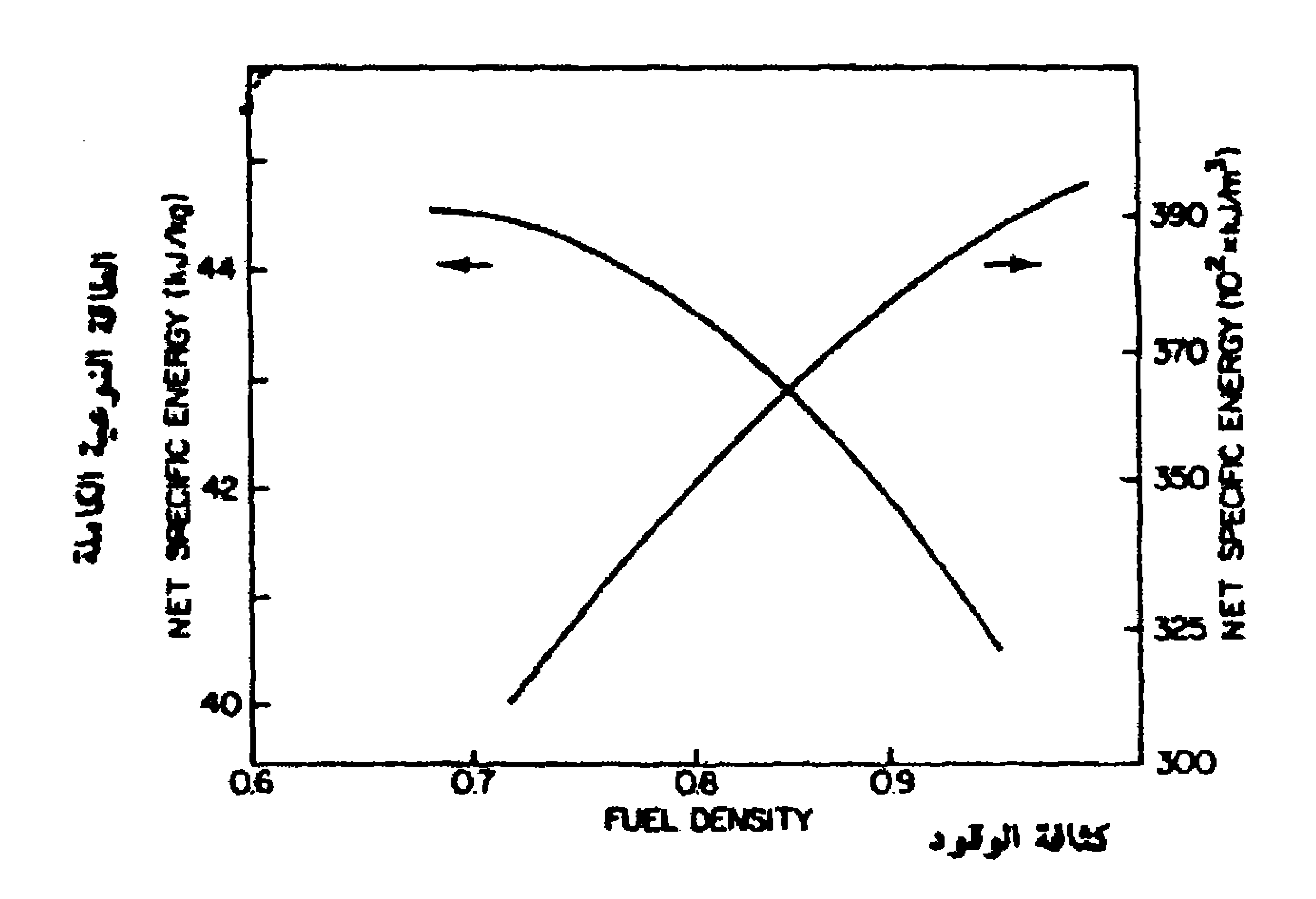
كانت المحركات النفاثة في بدايتها تستعمل كيروسين الإضاءة كوقود، وقد استخدم الكيروسين لتفادي حدوث الانفجار عند نظام الضغط العالي للوقود ولسهولة الحصول عليه .

وقد وجد أخيرًا بأن جازولين الطيران يناسب أيضًا تشغيل المحركات النفاثة إضافة إلى تقليل تلوث الجو وسهولة ضخه عند درجات الحرارة المنخفضة ومعدل سرعة تبخره العالي في الأجواء العالية .

وينتج وقود التوربينات من التقطير التجزيئي لخام البترول وبتكون من مزيج من الهيدروكربونات وبالنسب التالية :

البارافينات61 - 33 %حجمًا ، الأوليفينات 5 - 0.5 %حجمًا ، النفثينات 45 - 10 %حجمًا ، الأرومات 25 - 12 %حجمًا، وتشمل المكونات غير الهيدروكربونية الكبريت والنتروجين والأوكسجين وآثار ضئيلة من المعادن والماء، ويلاحظ من نسب مكوناته أن النفثينات والبارافينات تشكلان معظم محتوى الوقود ، ويضاف إليه مقدار من مانعات الأكسدة وتحاشيًا لتكوين الصمغ ويعتبر وجود النحاس عاملاً محفزًا لتفاعل الأكسدة .

ولذلك يجب التخلص منه واستخدام مكونات (مانعات) تقلل من فعاليته ويكون تجهيز الوقود بصورة عامة على أساس الحجم ؛ لذلك توجد علاقة بين كثافة الوقود وطاقته النوعية، وكما يظهر في الشكل التالي :

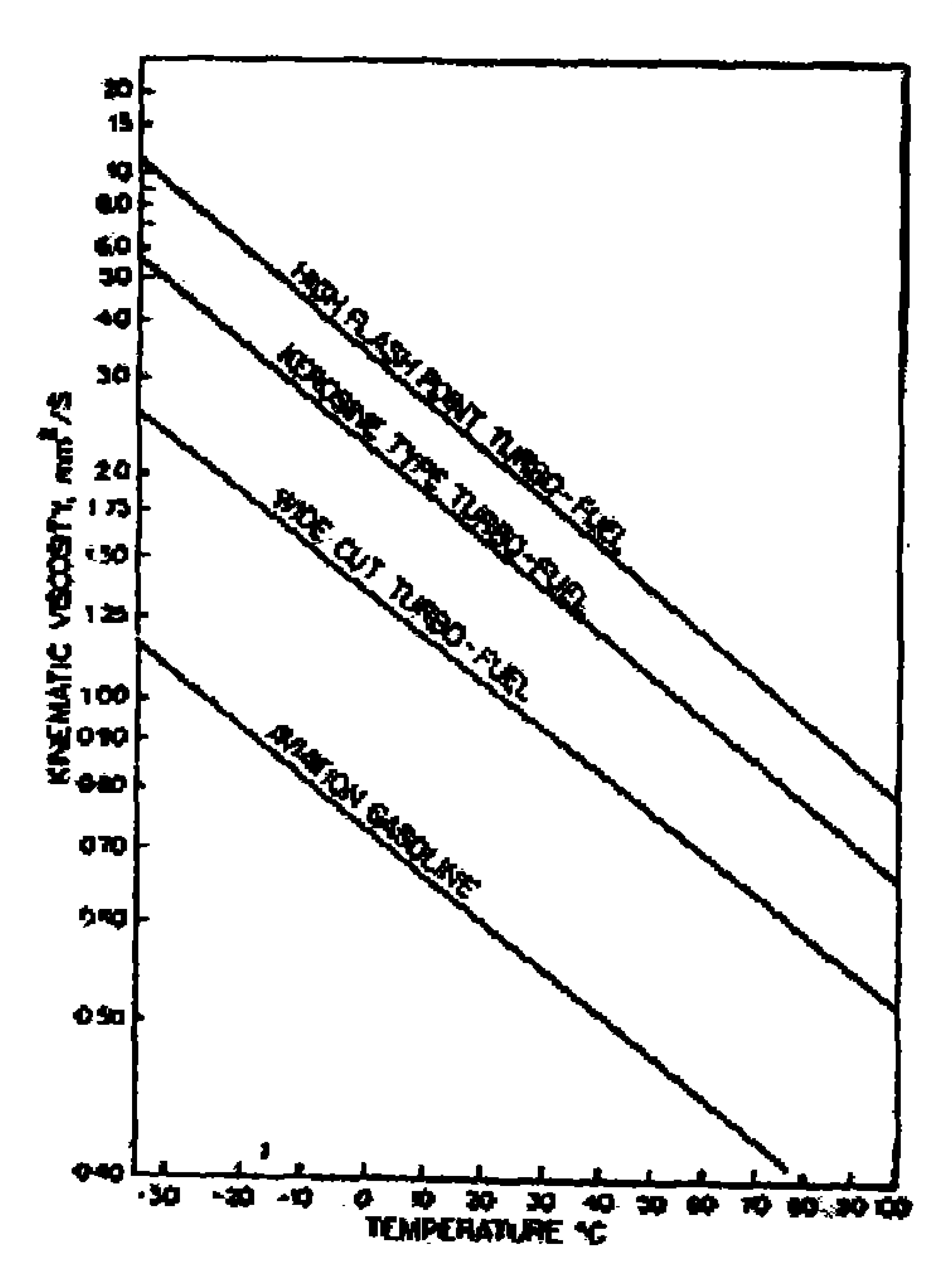


علاقة الطاقة النوعية مع الكثافة

ويلاحظ من الخط البياني في الشكل السابق أن الطاقة النوعيـــة علـــى أساس الحجم تزداد مع زيادة الكثافة وتقل على أساس الوزن . وبناءً على هذين الاعتبارين توجد قيمة عظمى للكثافة .

وبصورة عامة تكون نسبة محتوى الطاقة العظمى إلى الطاقة الصغرى في الهيدروكربونات C_8 – C_{18} على الأساس الحجمي أربعة أضـــعافها علـــى الأساس الوزني، وأن البارافينات الحلقية والأرومات الأحادية الحلقة التـــي لهـــا سلسلة أليفاتية جانبية تملك أعلى قيمة حرارية .

وتكون علاقة لزوجة وقود الطيران مع درجة الحرارة عكسية كما تبين في الشكل التالي؛ ولتعيين هذه القيم يتطلب تعين درجتين حراريتين وهي تعطي بدورها خطًّا مستقيمًا على البياني القياسي، وعلى هذا الأســـاس يجــب تعيـــين اللزوجة عند درجة حرارية واحدة فقط، وتؤثر لزوجة الوقود من جانبه علـــى نوعية مضخات الوقود المستخدمة .



علاقة اللزوجة – درجة الحرارة لوقود الطيران

وبما أن الطائرات النفاثة ذات المحركات التوربينية تطير في ارتفاعات أعلى من الطائرات ذات المحركات المكبسية؛ لذلك تحتاج الأولى إلى وقود الكيروسين ذي التطايرية المنخفضة وهي تتضمن بصورة عامة المستقطرات بين 150 - 245 °م .

الجازولين :

يعتبر الجازولين أهم المكونات المستخلصة من زيت البترول وهو يستعمل على نطاق واسع كوقود للمحركات ذات الاحتراق الداخلي ويحتوي الجازولين الطبيعي على نسبة عالية من المركبات الهيدروكربونية مفتوحة السلسلة ابتداءً من C_3 – C_{12} وهي تشمل مستقطرات زيت البترول بين 30 - 220 °م .

ويعتبر الجازولين الطبيعي ذا قيمة احتراقية منخفضة، وغالبًا ما يتم تحسينه إما بخلطه بمواد أخرى أو معالجته صناعيًا بعملية الحل الحراري والتحسين . كما أن وجود مكونات البروبان والبيوتان في الجازولين غير مرغوب به .

لذلك تفصل هذه المكونات في أبراج إزالة البروبان والبيوتان، ويتكون الجازولين بصورة عامة من ثلاث مجموعات: البارافينات والأوليفينات والأرومات .

متطلبات مضادات القرقعة في محرك السيارة :

يمكن تلخيص المتطلبات الأساسية للجازولين في :

أ- احتواء الوقود على نسبة كافية من الهيدروكربونات المتطايرة ذات الوزن الجزيئي القليل ، وذلك لتسهيل عملية بدء التشغيل من الحالة البادرة، لكن النسبة الكبيرة من المواد المتطايرة تسبب انسدادًا بخاريًا عند درجة الحرارة العالية .

ب- خلوه من الماء ومركبات الكبريت وأية مواد مسببة للتآكل .

ج- خلوه من مكونات تنتج عنها ترسبات صلبة، أو صحفية عند وقوف المحرك .

د- توافق الخواص الاحترافية للوقود مع النسبة الانضغاطية .

وقد ذكرنا بأن قيمة عدد الأوكتان بطريقة البحث **RON** تكون أعلى منها في طريقة المحرك **MON** ، وهناك أنواع من الوقود بعدد أوكتاني أعلى من **100** ، ويمكن في هذه الحالة تحويل عدد الأوكتان إلى مصطلح آخر يسمى عدد الكفاءة (**PN**) ويدعى الفرق بين عددي الأوكتان بالحساسية .

RON - MON = (الحساسية)

وبصورة عامة فإن الجازولين المستحصل عليه من عملية التقطير الأولية لبترول الخام ومن عملية الحل الحراري لا تتمثل فيها الصفات المطلوبة، وتستوجب معالجات لاحقة من عمليات التحسين وتحدث فيها التفاعلات التالية :

أ- تتحول النفثينات إلى هيدروكربونات أروماتية .

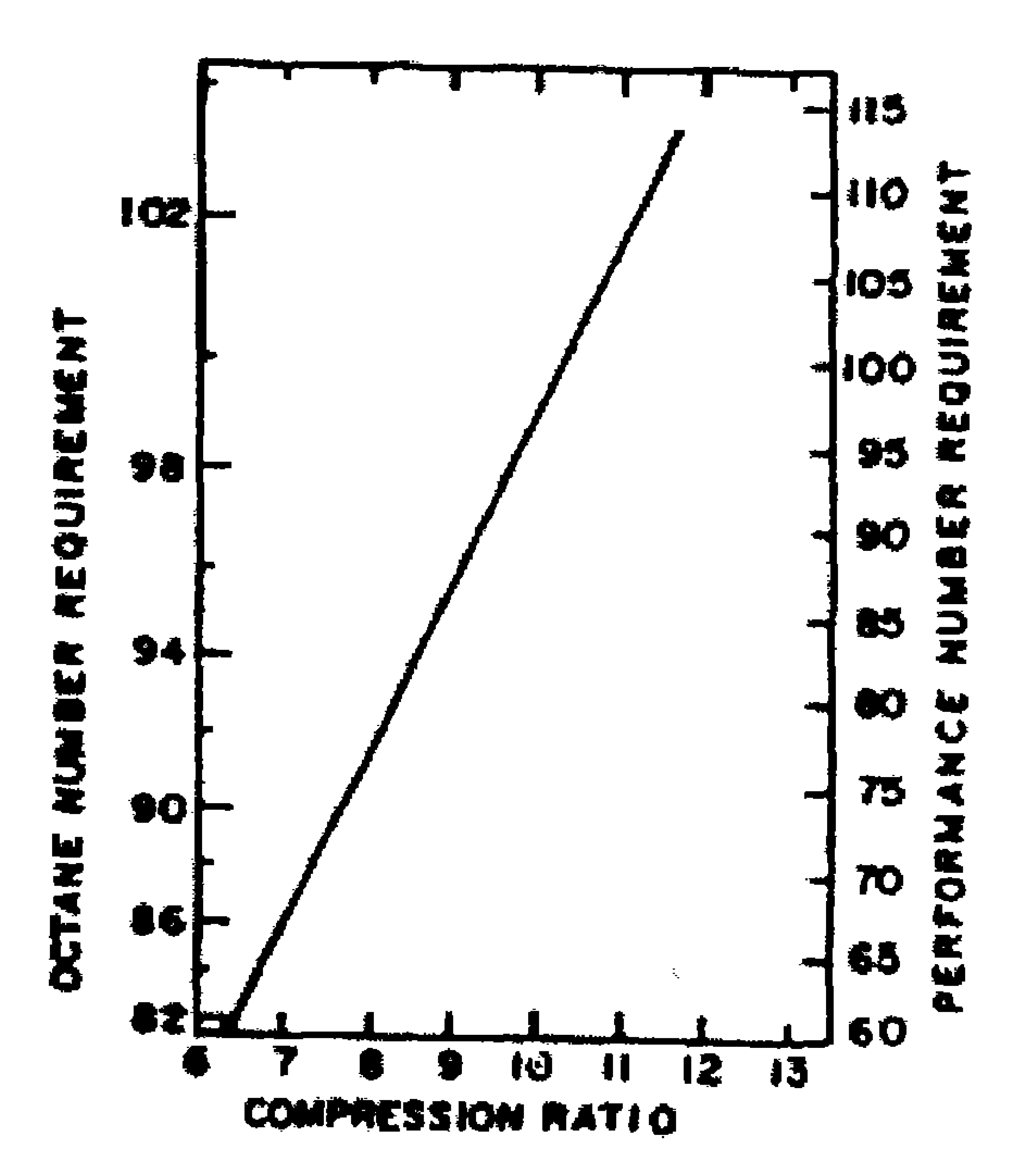
ب- تتحول بعض البارافينات إلى نظائرها: مثلاً تحويل السلاسل المستقيمة إلى سلاسل متفرعة وتحويل بعضها إلى مركبات أروماتية .

جـ- تحويل الأوليفينات إلى هيدروكربونات مشبعة .

وعلى هذا الأساس يمكن تلخيص ظروف التشغيل التي تؤثر على القرقعة وطبيعة الجازولين في النقاط التالية :

أ- النسبـــة الانضغاطيـــة :

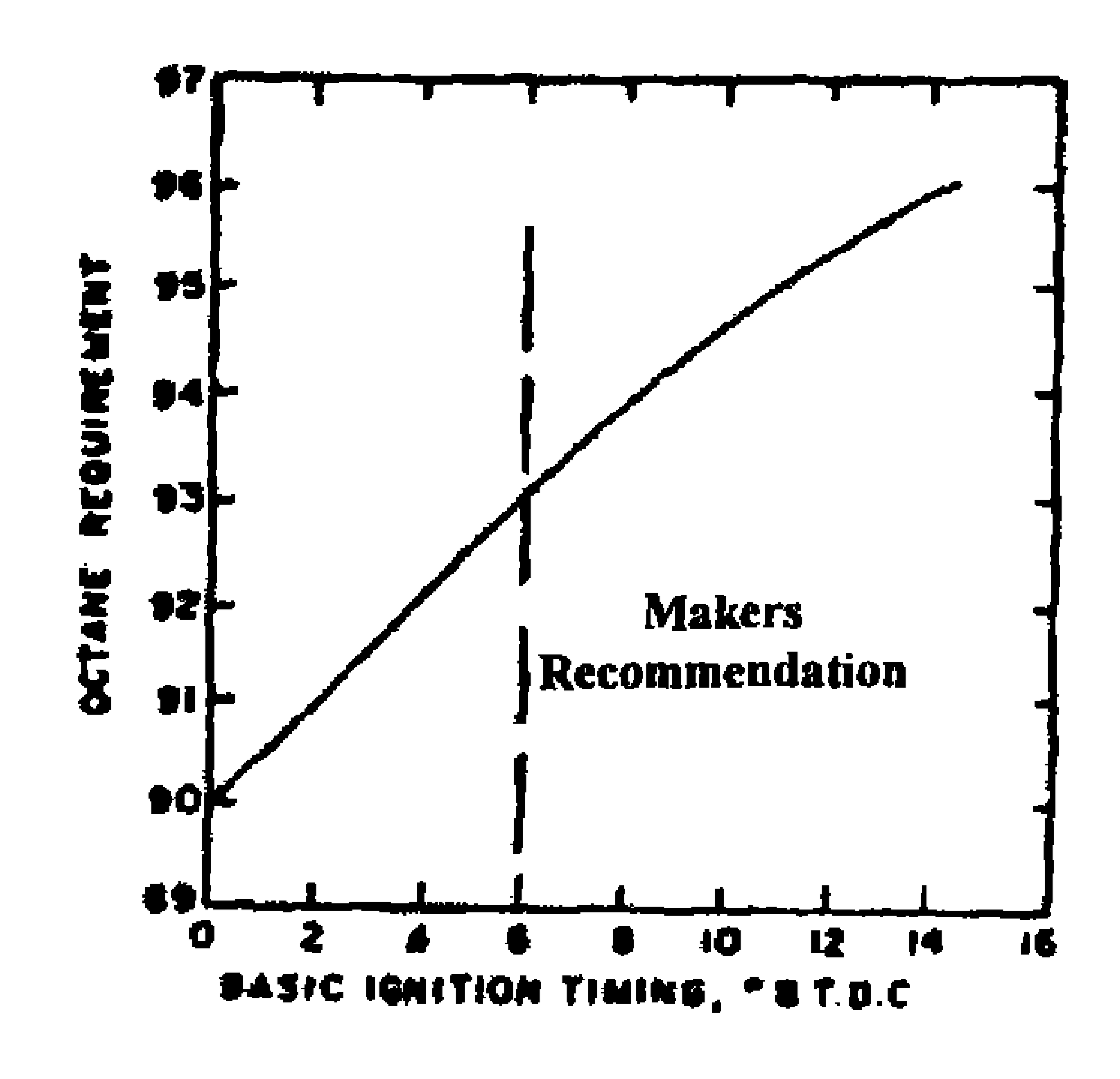
تتطلب الزيادة الانضغاطية زيادة عدد الأوكتان اللازم للمحرك، ويمثـل الشكل التالي مخططاً بيانيًا تجريبيًا للعلاقة الموجودة بين العاملَين . ويمثل الخط البيـــاني العلاقـــة بـــين كـــل مـــن عـــدد الأوكتـــان وعـــدد الكفـــاءة مع النسبة الانضغاطية ، ففي الحالة الأولى تكـــون العلاقـــة غيـــر مـــستقيمة (في البداية) وفي الحالة الثانية تبدأ العلاقة بسير مستقيم منتظم .



تأثير النسبة الانضغاطية على عدد الأوكتان اللازم

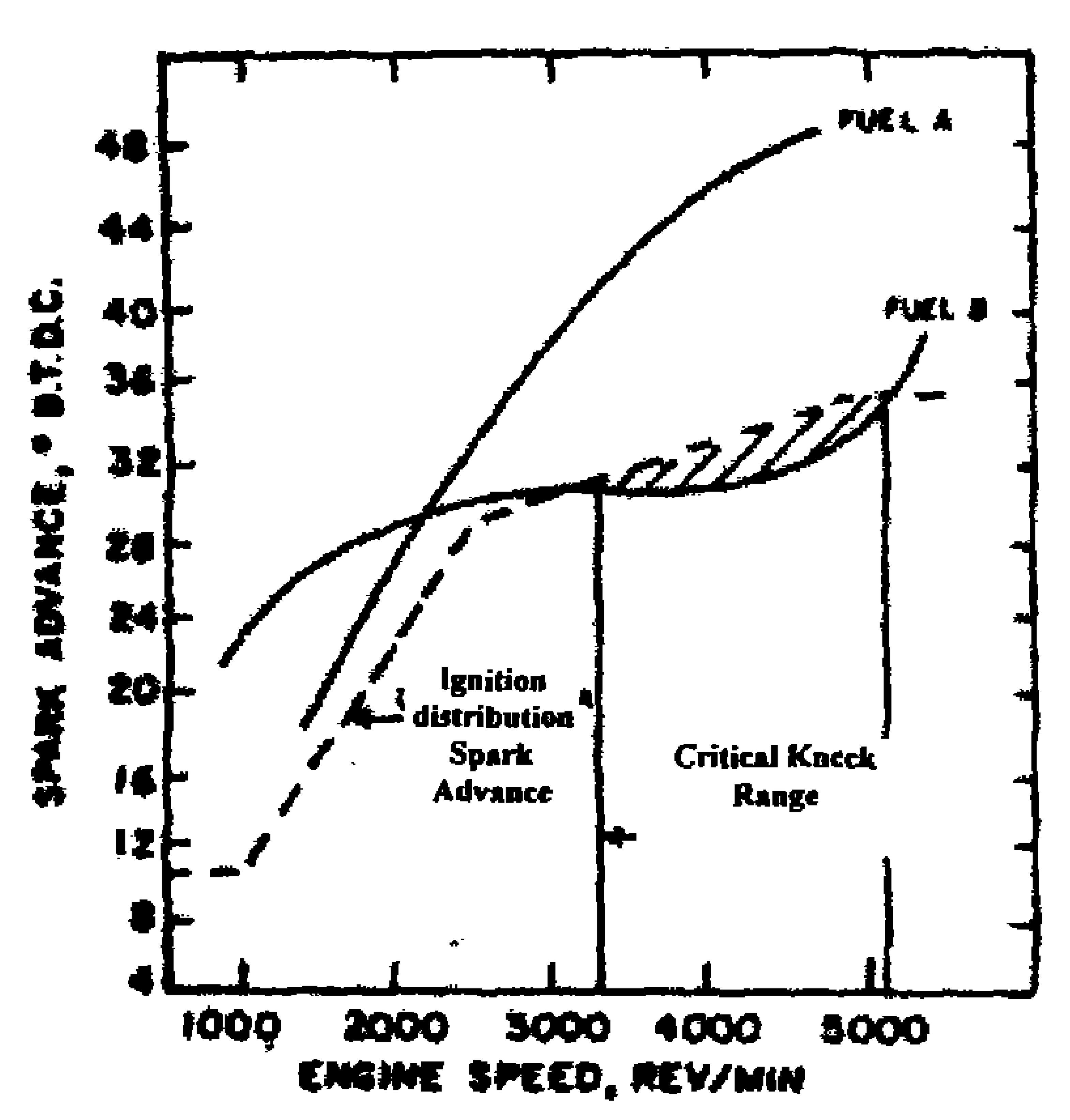
ب- تنظيم فترة الاشتعال :

بصورة عامة يمكن تغيير عدد الأوكتان اللازم بواسطة منظم ميكـــانيزم الشرارة في السيارة (شرارة الاحتراق)، كما يبين الشكل التالي. ويمكن القول بأن القوة العظمى قد تتأثر عندما يبتعد منظم الاشتعال عن النهاية العظمى .



تأثير تنظيم الاشتعال على عدد الأوكتان اللازم

وبصورة عامة تختلف محركات السيارة في طبيعة اشـتعال الوقـود . ويلاحظ في الشكل التالي مخطط منظم الاشتعال لنوعين من الوقـود **A** و **B** . وهما في حالة زيادة سرعة المحرك يعطيان أقل قرقعة ممكنة . ويلاحظ أيـضًا أن الوقود **A** يتخلص من ظاهرة القرقعة عند السرعة المختلفة تمامًا لكـن فـي النوع **B** تظهر ظاهرة القرقعة عند السرعة العالية فـي المـدى **3300 - 5100** دورة / دقيقة .



منحنى منظم الشرارة لتحديد القرقعة لأنواع من الوقود

ونخلص من ذلك بأن الوقود (B) يـصلح لمحركـات ذات الـسرعة المنخفضة، ولهذه المحركات عدد أوكتان تجريبي أقل من عدد الأوكتان البحثي، وإذا استعمل وقود آخر مماثل للنوع A مع عدد أوكتاني بحثي أقل فـسينخفض خطه البياني وتظهر القرقعة عند السرع المنخفضة وتختفي عند السرع العالية .

وإذا استعمل وقود آخر مماثل فـي حـساسيته للنـوع B مـع عـدد أوكتاني تجريبي عالٍ سيكون الاحتـراق خاليًـا مـن القرقعـة فـي جميـع الـسرعات المـستخدمة ، وهنـا تبـين أن عـدد الأوكتـان التجريبـي هـو العامل المؤثر الوحيد في حالة حـدوث القرقعـة أو عـدم حـدوثها، ويمكـن أخذ العوامـل الأخـرى مـن عـدد أوكتـان المحـرك وتوزيـع الأوكتـان بنظر الاعتبار أيضًا .

جـ- السرعـــــة :

تؤدي زيادة سرعة المحرك اعتياديًّا إلى تقليل القرقعة ؛ لأن تدوير الغاز السريع يسبب التعجيل في إكمال الاحتراق، ويمكن في السيارات الحديثة التحكم بمـنظم الـشرارة عنـد الـسرعات المختلفـة وضـمان أدنـى قوة مستخدمة .

د- درجة الحرارة :

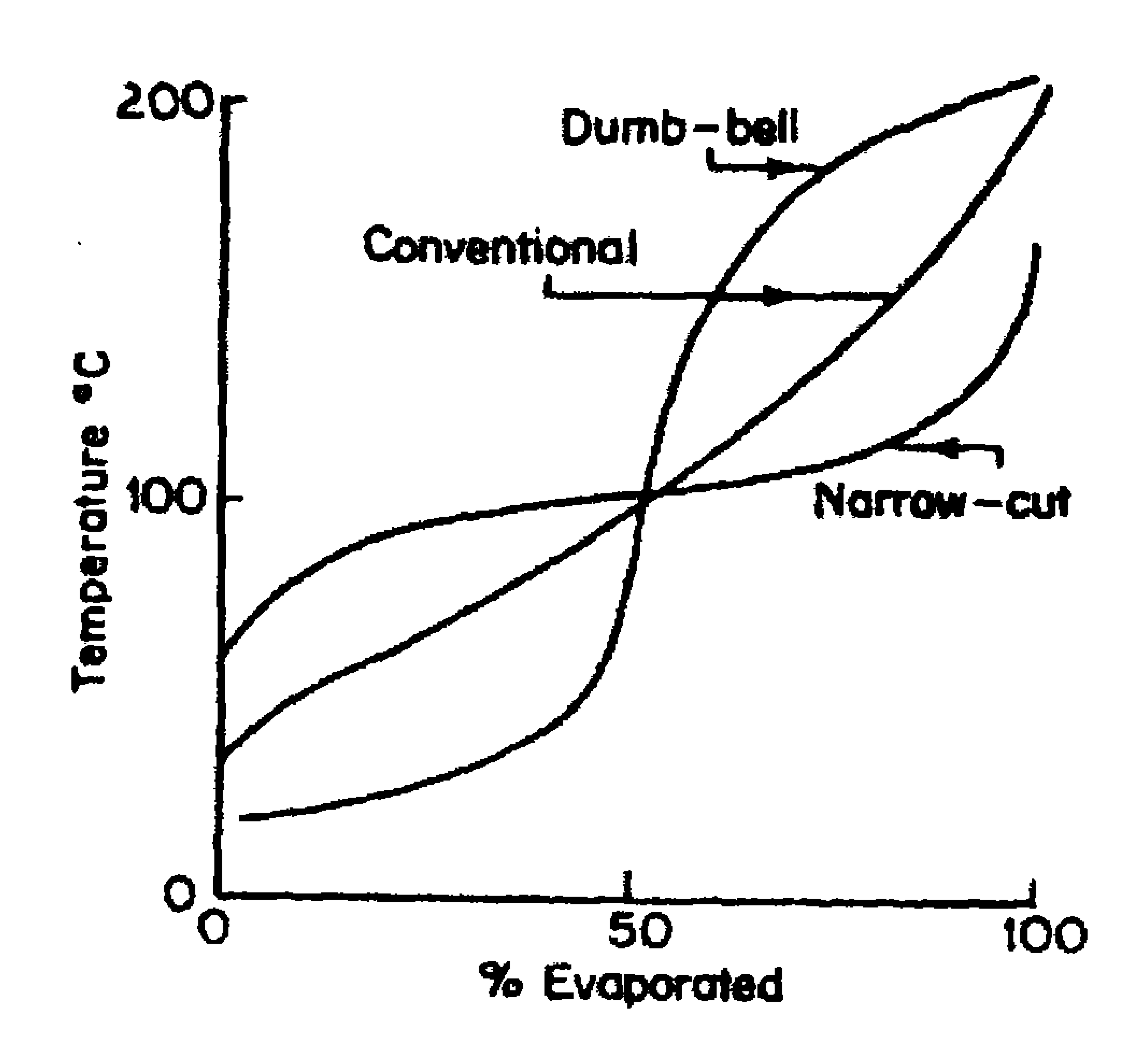
إن الزيادة في درجة حرارة المحرك تزيد من ميل ظهـور القرقعـة . وتؤدي الحمولة الزائدة في الوقت نفسه إلى زيـادة درجـة حـرارة المحـرك وبدورها زيادة القرقعة .

تطايريـــة الجازوليـــن :

لتطايرية الجازولين تأثير أساسي علـى كفـاءة المحـرك المركبـة . فهي تؤثر على سـهولة الانطـلاق وفتـرة التـسخين والميـل إلـى فقـدان

القوة نتيجة تكوين الثلج في غرفة المزج والتي لها تأثير على كبح البخار، وبالإضافة إلى ذلك تعتبر التطايرية عاملاً مهمًّا من الجوانب الاقتصادية للوقود .

وكما نعلم يعتبر الجازولين مزيجًا من مركبات هيدروكربونية ذات نقاط غليان مختلفة وهي تقع بين 30 - 250 م° ، ويمكن دراسة تطايرية الجازولين عن طريق الخط البياني التقطيري، كما يظهر في الشكل التالي وهو يمثل الخط البياني لتقطير أنواع من الجازولين .



الخطوط البيانية لتقطير الجازولين

وبصورة عامة يمكن تقسيم الخطوط البيانية إلى ثلاثة أجزاء : **النهاية الأمامية Front – End** ، وهي تمثل الجزء المستقطر إلى 70 °م، والقسم

الوسطي، وهو يتقطر بين 70 - 150 °م، وجزء النهاية الخلفية back – end، ويشمل المكونات التي تغلي فوق 150 °م ، ومعظم أنواع الجازولين الموجـــودة في الأسواق لها بيانيات تقطير مماثلة .

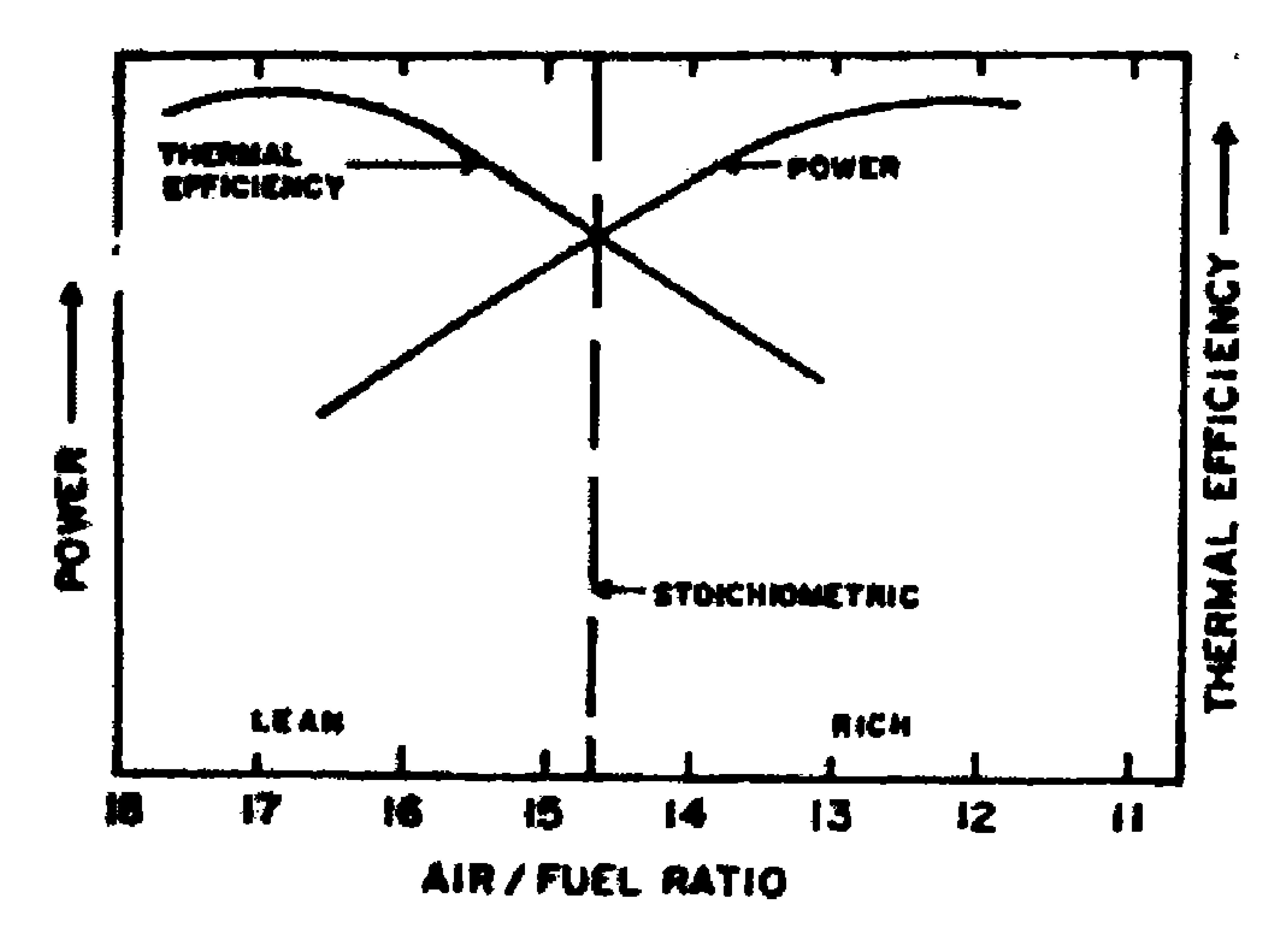
ويتكون النوع المسمى بالدمبل (على شكل كرتين يربطهما قـــضيب) مـــن مـــزيج مـــن المكونـــات الخفيفـــة والثقيلـــة مـــع مقـــدار قليـــل مـــن مكونـــات المـــستقطرات الوســـطية وتحـــدد تطايريـــة الجـــازولين بالنـــسبة لظــــروف المنــــاخ وفــــصول الــــسنة وظــــروف القيــــادة ونــــوع المركبـــة (الـــسيارة) وطبيعـــة المنطقـــة مـــن الناحيـــة الجبليـــة والسهلية وغيرها .

وتؤثر التطايريـــة علـــى كفـــاءة المركبـــة عنـــد درجـــات الحـــرارة المختلفة والتي تبدأ مـــن بدايـــة التـــشغيل ونقطـــة الانطـــلاق مـــع التعجيـــل المناسب للسرعة والحد الملائم لاســـتهلاك الوقـــود ومتـــى تتفكـــك مكونـــات الوقود نهائيًا .

والمفروض أن يحتوي مكبس المحرك على مزيج من بخـــار الوقـــود والهواء القابل للاشتعال عند بداية التشغيل ، ويمكن احتـــساب الهـــواء الـــلازم لأكسدة الوقود ، على سبيل المثال يتأكسد الهيبتان تحـــت ظـــروف الاحتـــراق بموجب المعادلة :

$$C_7H_{16} + HO_2 \longrightarrow 7CO_2 + 8H_2O$$

وعلى هذا الأساس يحتاج حجم واحد من الهيبتان إلى **11** حجـــم مـــن الأكسجين أو **526** حجم من الهـــواء ، وتكـــون نـــسبة الهـــواء إلـــى الوقـــود كنسبة **1:15** . كما أن هذا التوازن يعطي القوة العظمى أو الكفـــاءة الحراريـــة العظمى للمحرك كما هو مبين في الشكل التالي :



تأثير نسبة الهواء إلى الوقود على قوة المحرك وكفاءته الحرارية

وفي الجو البارد يكون هذا المزيج غير كاف فلابد من فتح فوهة سحب الوقود وهي تسمى الخانق نحو غرفة الاحتراق لزيادة نسبة الوقــود . وتوجـد عوامل عديدة أخرى مرتبطة بتصميم المحرك ونوعية الوقود التي تسهل انطلاقة المحرك .

وللخلية الكهربائية أيضًا تأثير على تشغيل المحرك خاصة فــي الجــو البارد وتقل كفــاءة الخليــة الكهربائيــة بانخفــاض درجــة الحــرارة فعنــد درجة حرارة الصفر المئوية تتحمل خلية جيدة **60 %** من كفاءتها القياسية عنــد **25** °م ، وعند درجة - **17** °م تصل كفاءتها إلى **46 %** .

وقـــــود الديـــــزل :

انتشرت محركات الديزل في الفترة الأخيرة انتشارًا واسعًا وأصــبحت أكثر استعمالاً من المحركات الأخرى ، وكانت في السنين الماضــية مقــصورة على وسائل النقل الكبيرة من البواخر والقطارات والشاحنات الكبيــرة ؛ لأنهــا تحتاج إلى استهلاك طاقة كهربائية كثيرة .

وتتراوح القوة الناتجة من محركات الديزل بين كيلو وات واحد إلى **20** ألف كيلو وات وأكثر .

وإن محركات الديزل في الاحتراق الداخلي تشبه محركات البنزين (الجازولين) ، وهي تختلف عنها في نقطة جوهرية وهي أن الهواء الداخل إلى المحرك يكون غير محصور بصمام خانق ولا يمتزج مع الوقود مسبقًا ويحدث الاشتعال تلقائيًا دون وجود شمعة الاشتعال .

ويكبس الهواء داخل المكبس إلى حوالي ستة أضعاف الضغط الجوي العادي ويغذى المكبس بالوقود في نهايته ، كما يوجد في الوقت الحاضر أنواع مختلفة من وقود محركات الديزل وتحت مواصفات متباينة .

وتعتبر سرعة محركات الديزل من العوامل الرئيسية في تحديد نوعية الوقود المناسبة للاحتراق ، ويمكن تصنيف المحركات إلى بطيئة السرعة ومتوسطة وعالية ، وتتراوح سرعة المحركات البطيئة بين **100** - **500** دورة / دقيقة ، وسرعة المحركات المعتدلة (الوسيطة) بين **500** - **1500** دورة / دقيقة، والمحركات السريعة بين **1500** - **2000** دورة / دقيقة .

وتعمل محركات الديزل عند نسبة انضغاطية بين **13 : 1** ، أو **17 : 1**، وهي قيم تزيد على ما هي موجودة في محركات الجازولين، ويتم اشتعال الوقود بعد مزجه بالهواء الساخن بالانضغاط، وللحصول على تشغيل أفضل لابد من تأخير الاشتعال بعد التغذية فترة قصيرة جدًا .

وتحدد جودة وقود الديزل بنفس الطرق الأساسية التي تستعمل لتصنيف جازولين السيارات ، وهي تشمل قياس القيمة

الاختراقية لوقود الديزل بالنسبة إلى مركب السيتان $C_{16}H_{34}$ العادي، الذي تكون فترة تأخير اشتعاله قصيرة جدًا ، أو تقيس القيمة الاحتراقية بالنسبة إلى مركب مثيل النفثالين $C_{11}H_{10}$ ، والذي تكون فترة تأخير اشتعاله طويلة .

فالوقود الذي يتمتع بخواص اشتعال مماثلة لمركب السيتان يعطي له عدد سيتاني **100** ويعطي لمركب مثيل النفثالين عددًا سيتانيًا مساويًا للصفر . وعلى هذا الأساس تعتبر المركبات الحلقية بصورة عامة، والمركبات الأروماتية الفطرية بصورة خاصة وقود ديزل رديء النوعية .

وعندما يعطي وقود ما عددًا سيتانيًا **60** تكون خاصيته الاشتعالية مماثلة لوقود مكون من مزيج **60%** سيتان، و **40%** ألف مثيل النفثالين . تتطلب المحركات ذات السرعة العالية وقودًا ذا عدد سيتاني **50** أو أكثر؛ بينما تحتاج المحركات المتوسطة إلى وقود عدده السيتاني هو **45** ، وتحتاج المحركات البطيئة إلى عدد سيتاني بحدود **25** .

ويتم اختيار وقود الديزل بمواصفات متباينة لمواصفات الجازولين حيث تتميز جودة الجازولين بعدم اشتعاله عند زيادة الضغط داخل الأسطوانة وذلك بعكس وقود الديزل الذي يزداد قابليته السريعة للاشتعال عند زيادة الضغط. وعلى سبيل المثال يعتبر أيزوأوكتان من أحسن أنواع وقود الجازولين لكن عدده الستياني هو **22** ، بينما الهيبتان الذي عدده الأوكتاني هو الصفر يكون عدده الستياني **64** .

ويمكن قياس جودة وقود الديزل بدراسة خواصه الفيزيائية من الكثافة وتعيين عدد الأثيلين ، وتسمى القيمة التي تربط الصفتين الفيزيائية والكيميائية بدليل الديزل .

ويشير عدد الأنيلين إلى درجة الحرارة التي تمتزج فيها أحجام متساوية من مركب الأنيلين والمركب البترولي ، ويحسب دليل الديزل من العلاقة التالية.

$$\text{دليل الديزل} = \frac{\text{نقطة الأنيلين} \times \text{الكثافة } (API)}{100}$$

ويمكن قياس جودة الوقود أيضًا بتعيين درجة الاشتعال، ونقطة الوميض، ونقطة الاحتراق، ونقطة الأدخان، وترتبط درجة الاشتعال التلقائية ارتباطًا وثيقًا بمواصفات الوقود الكيميائية والفيزيائية وهي تقاس بطريقة الانضغاط الذاتية لمزيج من الهواء وبخار الوقود في أسطوانة مدببة يتم فيها الاشتعال .

وعلى هذا الأساس تعتبر درجة اشتعال الهيكسان 360 $^{\circ}$م، والهيبتان 330 $^{\circ}$م (كوقود الديزل)، والبنزين الأروماتي 420 $^{\circ}$م، والجازولين بين 353 - 367 $^{\circ}$م . وتقاس نقطة الوميض داخل القدح الوميضي القياسي وهي عبارة عن الدرجة الحرارية التي يتكون فيها وميض ناتج من مرور لهب فوق القدح الذي فيه مقدار من بخار المشتق البترولي، وهي تشير بصورة عامة إلى مقدار المواد المتطايرة في الوقود السائل .

الوقود المنزلي :

تتقسم أنواع الوقود المستخدمة في الشئون المنزلية إلى :

أ- غازات البترول كغازات البترول المسالة وهي تشمل غازي البروبان والبيوتان .

ب- الزيوت الخفيفة من الكيروسين وزيت الغاز .

ويمكن إسالة الغازات بصورة عامة بتبريدها إلى درجة الحرارة الحرجة مع ما يلزم من الضغط وحفظ السائل في أسطوانة خاصة واستعماله كوقود غازي بعد رفع الضغط عليه . ويعتبر البيوتان أكثر غازات البترول المستخدمة في المنازل كمصدر حراري وضوئي .

ويستعمل غاز البروبان المسال أيضًا كمصدر حراري وضوئي، ويمكن استعمال كل من الكيروسين وهو النفط الأبيض في هذا المجال أيضًا . يتكون البروبان البخاري في الغالب ومعه مقدار من البيوتان وله المواصفات التالية :

أ- ألا يتجاوز المحتوى الإجمالي لهيدروكربونات (C_2) **5 %** من المول والمقاس بواسطة الطيف الغازي والطيف الكتلي والطيف تحت الأشعة الحمراء .

ب- ألا يتجاوز محتوى البروبين **1%** مول .

ج- ألا يتجاوز محتوى الهيدروكربونات (**C4**) أو أكثر **10 %** مول .

د- ألا يتجاوز الضغط البخاري عند **45** °م **17.6** جو .

هـ- ألا يتجاوز محتوى الكبريت عن **0.2 %** وزنًا ومحتوى الميركبتان **0.005 %** م / م .

و- ألا يتجاوز محتوى كبريتيد الهيدروجين **0.5** جزء من المليون وألا يتجاوز محتوى الاستيلين **2%** مول والمقياس بطريقة الطيف الغازي .

ز- أن يكون للغاز رائحة متميزة غير كريهة ويكون الحد الأدنى لاشتعاله في حدود **2.4 %** حجمًا من الهواء .

كما يتميز وقود البيوتان بالمواصفات التالية :

أ- أن يتبخر حوالي 85 % من محتوياته عند 2.5 °م والضغط الجوي الاعتيادي .

ب- ألا يتجاوز الضغط البخاري 5.8 جو عند 45 °م .

ج- ألا يتجاوز محتوى المكونات غير المشبعة الثنائية 10 % .

د- ألا يتجاوز محتوى الكبريت 0.02 % وزناً، والميركبتان 0004 % م / م وغاز كبريتيد الهيدروجين 0.5 جزء من المليون .

هـ- ألا يتجاوز محتوى الأستيلين 2 % مول .

و- وأن يكون للغاز رائحة مقبولة وغير كريهة .

ويعتبر الضغط البخاري من أهم المميزات المهمة لغاز البترول المسال، وبواسطته يعين الضغط الذي يبذله الغاز عند درجة الحرارة الاعتيادية، وهو يؤثر على مستلزماته أثناء استهلاكه وخزنه .

ويمثل الضغط البخاري حالة توازن السائل وبخاره عند أية درجة حرارية ، كما أن درجة غليان السائل في الحقيقة هي الدرجة التي عندها يكون الضغط البخاري مساويًا للضغط الجوي .

ويحتوي كل من غازي البروبان والبيوتان البخاريين في الغالب على نسب من المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة وكميات قليلة من الهيدروكربونات المشبعة القريبة منها .

الوقود الزيتي :

يطلق اسم النفط الأبيض، أو زيت الفحم على الكيروسين، وهو يتضمن ناتج تقطير البترول الخام من المركبات الهيدروكربونية التي تتراوح درجات غليانها بين 175 - 275 °م وكثافتها بين 43 – 45 درجة .

ويستعمل الكيروسين كوقود للمحركات النفاثة، كما يستعمل على نطاق واسع كوقود منزلي للإضاءة والتسخين والتدفئة . يحتوي الكيروسين على عدد من المركبات الهيدروكربونية يتراوح عدد ذرات الكربون بين 11 - 15 ذرة ، ويتم تصفية الكيروسين بواسطة ثنائي أوكسيد الكبريت المسال كمذيب جيد للأوليفينات والمواد الأروماتية غير المرغوب بها .

وتتضمن المعالجة معاملة النفط الأبيض مع ثنائي أوكسيد الكبريت السائل في درجة حرارة منخفضة (في حدود – 11 °م) وتحت ضغط عال لمنع تبخر ثنائي أوكسيد الكبريت تذوب المركبات الأروماتية والهيدروكربونات غير المشبعة في الغاز المسال، ومن ثم يعاد المذيب بعملية التقطير .

ويمكن استعمال طريقة الهدرجة في تحلية الكيروسين ، وهي تتضمن معاملة الكيروسين بغاز الهيدروجين في وجود العامل المساعد من الكوبلت – الموليبيدم وظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة .

وتتفاعـــل المركبـــات الكبريتيـــة والنتروجينيـــة مـــع الهيـــدروجين مكونة غـــازي كبريتيـــد الهيـــدروجين والأمونيـــا علـــى التـــوالي، ويـــصبح الكيروســـين صـــالحًا لأغـــراض التـــسخين والاســـتعمالات الـــصناعية الأخـــرى .

وبعد صنع الطائرات النفاثة ازداد الإقبال على اســتعمال الكيروســين كوقود لمحركات الطائرات النفاثة بعد إجراء معالجات كيميائية وفيزيائية خاصة، كما أن الوقود المسمى كيروسين توربينات الطائرات يكون ذو نقاوة عالية جــدًّا ولا تتجاوز درجة تجمده − 50 °م منعًا لتكوين بلورات صلبة قد تــسد أنابيــب توصيل الوقود .

ويمكـــــن تـــــصنيف الكيروســـــين بـــــصورة عامـــــة إلـــــى الأنواع التالية :

أ− كيروسين الدرجة الخاصة (الاستثنائية) (C_1) : مــستقطر الدرجــة العالية ويستخدم في السخانات البارافينية .

ب− كيروسين الدرجة القياسية (C_2) ، ويستخدم في الــسخانات المنزليــة المزودة بمصابيح التبخير أو سخانات الضغط النفاثة .

جـ− زيت الغاز (**D**) : وهو أثقل المستقطرات ويستخدم على نطاق واسع في السخانات المنزلية المزودة بمصابيح آلية من نموذج الــضغط النفــاثي ومن الخصائص المهمة لوقود الطائرات هو درجة اللزوجة ، ودرجــة التجمد والقابلية على التبخر . والجــدول التــالي يبــين المواصــفات الكيميائية والفيزيائية لوقود الطائرات :

الكثافة بمقياس API	40
نقطة الوميضين	41 °م الحد الأدنى
المقطر 10 % بالحجم	170 °م
نقطة الغليان النهائية	275 °م
اللون بطريقة السيبوليت	25 الحد الأدنى
الكبريت	30 جزء بالمليون
الكشف	سالب
قيمة التفحم	10 ملغم / كغم الحد الأدنى
المواد الصرفية	6 ملغم / 100 ملم الحد الأعلى
نقطة الأدخان	25 ملم الحد الأدنى
نقطة التجمد	- 50 °م الحد الأعلى
الحامضية غير العضوية	لا توجد

وقـــود الصواريـــخ :

يشمل موادًا اعتيادية من الجازولين والكيروسين، ويكون معدل اختراق وقود الصواريخ عالٍ جدًا ويكون مصحوبًا بارتفاع عالٍ في درجـات الحـرارة فتتراوح درجة الحرارة في محرك الصواريخ بين 2760- 3310 °م ، بينما تكون درجة حرارة محرك الطائرات النفاثة في حدود 975 °م .

يتم الحصول على هذا المعدل السريع من الاحتراق بواسطة الأكـسجين السائل أو بعض المواد المؤكـسدة القويـة مثـل: بيروكـسيد الهيـدروجين (95 - 100 %)، وحامض النتريك الداخن، وكذلك الأوزون والفلور .

ويمكن تصنيف أنواع وقود الصواريخ بواسطة قوة الدفع النوعي، ويعرف الدفع النوعي بمقدار الدفع بالباونات لكل باوند وقود في الدقيقة، ويمثل الجدول التالي نماذج من الدفع النوعي لبعض الوقود .

وإن مصدر الدفع في الصواريخ المستعملة في الألعاب النارية هو الغازات الساخنة والناجمة عن احتراق الوقود الصلب ، وتحتوي معظم الصواريخ القاذفة الصغيرة على مزيج من نايتروجليسرين والنايترو سليلوز، ويمكن استعمال الهيدرازين والبوراميد وأنواع البوليميرات الخاصة كوقود صلب .

زيت الغاز :

يتألف زيت الغاز بصورة عامة من نوعين : الزيت الخفيف والزيت الثقيل . يحتوي مستقطر زيت الغاز على مركبات هيدروكربونية يتراوح عدد ذرات كربونها بين **15 - 25** ذرة، وتتراوح درجات غليانها بين **170 - 370** °م وتكون قيمتها الحرارية منخفضة .

الدفع النوعي والعوامل المؤكسدة القوية

الوقود	المادة المؤكسدة	الدفع النوعي
$C_2H_5.OH$	$1.5\ O_2$	242
$C_2H_5.OH$	$4H_2O_2$ (% 99)	230
JP_4	$2.2\ O_2$	248
NH_3	$1.3\ O_2$	250
$NH_2 - NH_2$	$0.6\ O_3$	277
NH_3	$2.6\ F_2$	288
B_2H_6	$5.0\ F_2$	291
$CH_3\ .\ OH$	$2.3\ F_2$	296
$NH_2 - NH_2$	$1.98\ F_2$	298
H_2	$8.1\ O_2$	511

* * *

"الأسئلة"

1- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :

أ- الوقود الغازي .

ب- الغاز الطبيعي .

جـ- غاز الفحم .

2- اذكر الطرق المختلفة لإزالة الماء من الغاز الطبيعي وهو على شكل البخار .

3- تكلم عن إسالة الغاز الطبيعي مبيناً الطرق المختلفة التي تعتمد على استنباط وسائل لإحداث التبريد الشديد .

4- تكلم بالتفصيل عن جازولين الطيران، وبين العمليات المختلفة التي يتم معالجة الجازولين بها للحصول على أنوع جيدة منها .

5- وضح بالشرح والمعادلات الاحتراق في محركات الاشتعال بالشرارة .

6- اكتب مذكرات علمية وافية عن متطلبات نوعية جازولين الطائرات .

7- تكلم بالتفصيل عن وقود المحركات التروبينية، وكذلك متطلبات القرقعة في محركات السيارات .

8- اكتب ما تعرفه بالتفصيل عن كل مما يأتي :

أ- النسبة الانضغاطية .

ب- تنظيم فترة الاشتعال .

جـ- تطايرية الجازولين .

د- وقود الديزل .

هـ- الوقود المنزلي .

و- الوقود الزيتي .

ز- وقود الصواريخ وزيت الغاز .

* * *

الباب الثاني عشر

الطاقة وتفاعلات الصناعات الكيميائية

الطاقة المستعملة في تفاعلات الصناعات الكيمائية :

تتضمن التفاعلات الكيميائية تبدلات في بنية المواد ومحتواها الحراري، وذلك بإعادة ترتيب ذرات العناصر المكونة للمواد ومصحوبة بتكسير الروابط الكيميائية وتكوين روابط جديدة .

ويلازم هذا التغيير البنائي تغيير في المحتوى الحراري للمواد . وتستخدم لإنجاز هذه التغييرات أنواع مختلفة من الطاقة كوسيلة للحصول على الحرارة اللازمة وهي :

أ- الطاقة الحرارية المباشرة :

هي طريقة مباشرة لتزويد المواد المتفاعلة بالطاقة الحرارية اللازمة لتنشيط وإتمام التفاعل الكيميائي ، ويتم ذلك تكنولوجيًّا (أي على المستوى الصناعي)، ومختبريًا بالتسخين المباشر في مصدر حراري مثلاً بالاحتراق (اللهب)، كما في صناعة الأسمنت، والجير الحي، والحديد وغيرها، أو باستعمال وسط ناقل للحرارة مثل: التسخين بالبخار كما في أنواع المبادلات الحرارية .

ب- الطاقة الكهربائية :

تعتبر الطاقة الكهربائية من المصادر الحرارية الشائعة لإنجاز التفاعلات الكيميائية في المجال الصناعي ، وتقترب التفاعلات الكيميائية بالطاقة الكهربائية

في مجال عمليات التحلل الكهربائي للمواد الإلكترونية ، ويتم التفاعل الكيميائي في خلية كهربائية تحتوي على قطب موجب وقطب سالب .

ويعتمد تركيب الخلية الكهربائية على طبيعة التفاعل الكيميائي والخامات المستعملة ، مثلاً عند تنقية المعادن يتكون القطب الموجب من معدن نقي، والقطب السالب من صفائح خامات المعادن غير النقية .

أما في عملية تحلل محلول كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم كهربائيًّا يتكون القطب الموجب من الحديد أو الفضة والقطب السالب من الجرافيت .

جـ- الطاقة الميكانيكية :

تستعمل الطاقة الميكانيكية في التفاعلات الكيميائية بصورة مباشرة أو غير مباشرة، وتنطبق هذه العملية على المواد الصلبة؛ ففي الطريقة غير المباشرة يتم سحق المواد الصلبة مما يؤدي إلى تغيير شكلها، أو تحطيم هيكل بلوراتها دون إحداث أي تغيير على الصفة الكيميائية للمادة .

وتعتبر عملية السحق كما تطرقنا إليها عملية تمهيدية والغرض منها تنشيط مكونات المادة الصلبة للاشتراك في التفاعلات الكيميائية اللاحقة، كما عند استخلاص معدن الألمنيوم من خام البوكسايت إذ يسحق الخام إلى دقائق ناعمة قبل مزجه بالمقلويات في الخلية الكهربائية .

وتستعمل الطاقة الميكانيكية في التفاعلات الكيميائية بصورة مباشرة حيث يتم تنشيط المادة الصلبة بالسحق ميكانيكيًّا في وجود المواد المتفاعلة الأخرى، ويتم التفاعل آنيًّا بواسطة الطاقة الحرارية المكتسبة من العمليات الميكانيكية .

فمثلاً لتحضير كربونيل النيكل يمزج النيكل مع أول أكسيد الكربون لينشط النيكل للتفاعل من خلال الطاقة الميكانيكية المستعملة في عملية الطحن الاهتزازي الناتجة من الحركة الاهتزازية الدورانية السريعة، وتستخدم الطاقة الميكانيكية روابط البوليميرات العالية أيضًا .

د- الطاقة الضوئية :

تعتبر الأشعة الضوئية مصدرًا من مصادر الطاقة الحرارية المستخدمة في التفاعلات الكيميائية ومن أنواع الأشعة الفعالة بصورة خاصة هي الأشعة البنفسجية ، حيث تمتص الأشعة على شكل وحدة الكم الضوئية فوتون، ويمكن الحصول على الأشعة فوق البنفسجية من مصباح يحتوي على بخار الفضة ، وتحسب كمية الأشعة من العلاقة التالية :

$$Q = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة}}{\text{عدد وحدات الكم الضوئي}}$$

ومن مميزات استعمال الأشعة الضوئية إمكانية إنجاز التفاعلات الكيميائية المتسلسلة على المستوى المعملي والصناعي ، مثلاً تحضير مشتقات البارفين للكلور والسلفونية والأكسدة السلفونية وإضافة الكلور إلى حلقة البنزين وغيرها كما يلي :

$$R-H + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl$$

$$R-H + SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow RSO_3H$$

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

هـ- الطاقة الحيوية :

تستعمل في هذه الطريقة بصورة مباشرة، أو غير مباشرة كائنات حية مجهرية كالبكتريا، أو كائنات تحت المجهرية كالفيروسات، وكائنات عضوية أخرى دقيقة حيوانية أو نباتية ، وتحدث التفاعلات الكيميائية داخل أو خارج الخلية الحية بمساعدة إفرازات خاصة تفرزها الخلية وتقوم مقام العامل المساعد وتسمى بالأنزيمات التي تتميز بفعاليتها العالية .

تتأثر فعالية الأنزيمات بدرجات الحرارة بحيث تبطل فعاليتها بارتفاع درجة الحرارة لفترة طويلة ، وتتأثر فاعلية الأنزيمات أيضًا بطبيعة الوسط من حيث درجة الحامضية والقاعدية .

ومن المعروف أن لكل أنزيم مفعولاً خاصًّا فهو يشترك في تفاعل واحد فقط، كما هي الحالة في تحلل السكر الثنائي، أو النشا، أو البروتين - فالأنزيم الذي يشترك في تحلل السكر الثنائي إلى السكر الأحادي لا يؤثر على النشا أو البروتين ، وكذلك فإن لكل نوع من البروتين أنزيمًا خاصًّا لتحلله أو لبنائه .

وتلعب الطاقة الحيوية دورًا بارزًا في مجالات الصناعات الصيدلية خاصة في تحضير مجموعة المضادات الحيوية وأنواع الخمائر والأنزيمات ، مثلاً عند تحضير ما بواسطة خميرة يسمح للخميرة بالنمو والتكاثر في وسط التفاعل إلى حد معين ومن ثم تستكمل العمليات التكميلية بإحدى الطرق التالية :

أ- يقضى على حيوية الخميرة بتأثير الحرارة أو بتغيير وسط التفاعل بعد إفراز الخميرة كمية مناسبة من الأنزيم، ثم يستخلص الأنزيم من الوسط ويستعمل لإنجاز تفاعل كيميائي معين .

ب- يحتفظ بحيوية الخميرة لإفراز الأنزيمات التي تدخل في التفاعلات الكيميائية، كما هي الحالة في تحضير الكحول الأثيلي، والكحول البروبيلي، والأسيتون، وحامض الخليك، واللاكتيك والستريك ، وكذلك تفاعلات الأكسدة والاختزال في مجال كيمياء الفلوريدات، وبعض مجالات صناعة البتروكيمياويات والبروتين والفيتامين .

جـ- يستمر نمو الخميرة وتكاثرها كما هي الحالة في تحضير بعض المضادات الحيوية مثل البنسلين وبعض الفيتامينات .

و- الطاقة الإشعاعية :

تستعمل هذه الطريقة في التفاعلات الكيميائية التي تستمد طاقتها من الطاقة الإشعاعية المتضمنة للحرارة ، تنبعث هذه الأشعة من انشطار نويات بعض العناصر الطبيعية والصناعية ذاتيًّا كأشعة α و β و γ والأشعة النيوترونية.

ولا يزال استغلال هذه الطاقة في مجالات الصناعة موضع البحث والتدقيق والنقد نتيجة الصعوبات التكنولوجية وتعقيد مفاعلاتها وزيادة الكلفة الاقتصادية ومشكلة التخلص من نفايات هذه المواد المشعة والتي تعتبر خطرة على سلامة البيئة وحياة الكائنات الحية .

علمًا بأن هذه الطاقة تستعمل في الوقت الحاضر في بعض الدول الصناعية المتقدمة للحصول على الطاقة الحرارية ومنها الطاقة الكهربائية وغيرها من أنواع الطاقات الأخرى .

علاقة التفاعل الكيميائي بالحركية الحرارية تكنولوجيًا :

يتطلب الإنجاز التكنولوجي للتفاعل الكيميائي بصورة عامة الإلمام بموضوعية الديناميكا الحرارية وحركية التفاعل الكيميائي واللذين يبحثان علاقة حالات المادة بالحرارة وسرعة التفاعلات الكيميائية وميكانيكيتها .

ويمكن من خلال هذه الدراسة إيجاد قيم مجموعة العوامل التي تؤثر على تفاعل كيميائي معين مختبريًا ، من ثم تطبيقها تكنولوجيًا في المجال الصناعي ، وأهم هذه العوامل هي الضغط ودرجة الحرارة وحالة الاتزان الكيميائي وغيرها .

ويمكن إيجاد معامل اتزان التفاعل الكيميائي اعتمادًا على قوانين الحركية كما يلي :

$$n_aA + n_bB \longrightarrow n_cC + n_dD$$

n = عدد المولات

وينقل الطرف الأيسر من المعادلة إلى الطرف الأيمن :

$$-n_aA - n_bA + n_cC + n_dD = 0$$

وبفرض أن v_i يمثل معامل اتزان التفاعل الكيميائي، وبحيث يكون للمواد المشتركة في التفاعل . $\nu_i = -n_i$ وللمواد الناتجة من التفاعل الكيميائي . $\nu_i = +n_i$

وبالتعويض عن قيمة n_i بقيمته v_i تصبح المعادلة بالشكل التالي :

$$\nu_aA + \nu_bA + \nu_cC + \nu_dD = 0$$

ويمكن صياغة المحتوى الحراري للتفاعل . (ΔH^R) والمحتوى الحراري للتكوين (ΔH^F) – عند الحالة الغازية في درجة 25°م والضغط الجوي الاعتيادي بالشكل التالي :

$$\Delta H^R = -n_a \Delta H^F{}_A - n_b \Delta H^F{}_B + n_c \Delta H^F{}_C + n_d \Delta H^F{}_D$$

وباستعمال معامل اتزان التفاعل الكيميائي (ν) تصبح المعادلة بالشكل التالي :

$$\Delta H^R = -\nu_a \Delta H^F{}_A - \nu_b \Delta H^F{}_B + \nu_c \Delta H^F{}_C + \nu_d \Delta H^F{}_D$$

$$\Delta H^R = \Sigma\, \nu_i\, \Delta H^F{}_i \qquad \ldots(1)$$

ويجب في الحالة السائلة أخذ المحتوى الحراري للتبخير ΔH^{LV} بنظر الاعتبار حسب المعادلة التالية :

$$\Delta H^F{}_{i,l} = \Delta H^F{}_{i,g} - \Delta H^{LV}$$

حيث : $\Delta H^F{}_{i,l}$ = المحتوى الحراري لكل المكون.

$\Delta H^F{}_{i,g}$ = المحتوى الحراري للمكون في الحالة الغازية .

ولإيجاد ثابت الاتزان يجب استخراج إنتروبي التفاعل وهي دالة للعشوائية في نظام معين، ويحسب الإنتروبي للحالة الغازية عند درجة 25°م والضغط الجوي الاعتيادي حسب المعادلة $\Delta S^R = \Sigma\, \nu_i S_i$.

حيث إن ν_i يمثل معامل اتزان التفاعل الكيميائي للمادة (i) المشتركة في التفاعل ، وإن (S_i) رمز للإنتروبي المولارية القياسية للمادة (i) في الحالة السائلة عند درجة 25°م والضغط الجوي العادي .

وينظم قانون جيبس هيلمهولز العلاقة بين ΔH^R و ΔS^R والمحتوى الحراري الحر ΔG^R بالشكل التالي :

$$\Delta G^R = -RT \ln C_p$$

$$I_n\, C_p = \frac{\Delta G^R}{2.3\, RT} - \frac{\Delta S^R}{2.3\, RT} - \frac{\Delta H^R}{2.3\, RT}$$

$$= \quad 0.2185\, \Delta S^R - 0.1285\, \frac{\Delta H^R}{T}$$

طرق سير التفاعلات الكيميائية :

تعتمد الطريقة التي بواسطتها تضاف المواد المتفاعلة وتسحب النواتج – بالدرجة الأولى – على الحالة الفيزيائية للمواد وظروف التفاعل وكميات المواد المستهلكة ، وفي حالة إنجاز تفاعلات الطريقة المتقطعة في المختبر نموذجيًا تنقل المواد الكيميائية في الحالة السائلة بالسكب الفيزيائي من وعاء إلى آخر ، وتنقل الغازات خلال فتحة أنبوب صغير بسبب اختلاف الضغط .

وبصورة عامة يكون معظم النقل الكيميائي على شكل سريان السائل أو الغاز، وكذلك إن معظم النقل في مشروع كيميائي يكون غالبًا للمواد التي تكون الحالة السائلة، ويؤخذ ذلك عند التصميم بنظر الاعتبار .

ويواجه الكيميائي في تصميم وإنجاز جهاز نموذجي لعملية متواصلة عددًا من المشاكل المرتبطة بسريان السوائل ، وتتركز المشكلة على نقل السوائل من موقع إلى آخر خلال المضخة المناسبة للضخ وقياس سرعة السريان وعلاقتها بطرق سير التفاعلات الكيميائية، **وتصنف طرق إنجاز التفاعلات الكيميائية في مفاعلات خاصة وتحدث تحت ظروف التفاعل المثبتة إلى :**

أ- الطريقة المتقطعة (غير المتواصلة):

وتسمى أيضًا بطريقة الوجبات وينجز التفاعل الكيميائي في المفاعل بدفعة واحدة منفردة ، فيملأ المفاعل بالمواد المتفاعلة وتهيأ ظروف التفاعل: من الضغط ودرجة الحرارة والزمن وغيرها، وبعد إنجاز التفاعل الكيميائي يفرغ المفاعل تمامًا ويعاد ملؤه وتفريغه بهذه الطريقة المتقطعة .

وتجمع المواد الناتجة من التفاعل لإجراء العمليات التكميلية اللاحقة ، وتوجد صناعات عديدة تجري العمليات الكيميائية حسب نظام الوجبات كصناعة الصابون والبلمرة التكثيفية وبلمرة العوالق والصناعات الصيدلية وجوانب من صناعة السكر والورق .

ويفضل بوجه عام استعمال الطريقة المتقطعة في الحالات التالية :

1- تحتاج إتمام هذه التفاعلات فترة زمنية طويلة يتعذر توفيرها في المفاعلات المتواصلة (المستمرة) إلا في حالات استعمال مفاعلات كبيرة أو أنبوبية طويلة لإتاحة الفترة الزمنية الكافية لإتمام التفاعل الكيميائي إضافة إلى أن المفاعلات المتواصلة لها مردود تقني معقد وكلفة عالية .

2- النقاوة العالية :

يمكن السيطرة على جميع العوامل المؤثرة على التفاعل من الضغط ودرجة الحرارة والزمن وغيرها، ومن ثم التحكم في نقاوة المادة الناتجة كما هي الحالة عند تحضير المستحضرات الصيدلية والطبية والأصباغ وغيرها .

3- إمكانية الخزن :

قد تحتاج بعض المواد المحضرة إلى خزنها لفترة زمنية معينة قبل إجراء العمليات التكميلية اللاحقة، كما هي الحالة في صناعة الراتنجات والغرى .

ب- الطريقة المتواصلة:

يغذى المفاعل بالمواد المشتركة في التفاعل بصورة متواصلة، وتثبت الظروف الفيزيائية للتفاعل الكيميائي من الضغط ودرجة الحرارة والزمن

وغيرها، وتخرج المواد الناتجة من المفاعل بصورة مستمرة أيضًا لإتمام العمليات اللاحقة، وبحيث يكون هناك اتزان كمي بين المواد التي تدخل المفاعل والتي تخرج منه **ويفضل بوجه عام استعمال الطريقة المتواصلة في الحالات التالية :**

1- الاقتصاد في الطاقة :

تؤدي العمليات الفيزيائية في تغذية وتفريغ وتسخين وتبريد المفاعل بصورة متقطعة إلى خسارة كبيرة في الطاقة ، ويمكن تفادي هذه الخسارة إلى حد كبير بالطريقة المتواصلة .

2- السيطرة على سير التفاعل وطبيعته :

تجهز المفاعلات المتواصلة بأجهزة قياسية مختلفة، حيث يمكن عن طريقها السيطرة والتحكم بتغذية المفاعلات وضبط ظروفها الفيزيائية من الضغط ودرجة الحرارة والزمن والتركيز وغيرها مع ضمان توزيع هذه الظروف جميعًا توزيعًا متجانسًا داخل المفاعل مما يؤدي إلى إنجاز تفاعل متجانس .

3- سعة المفاعلات :

تكون مفاعلات الطريقة المتواصلة بصورة عامة صغيرة الحجم بحيث يمكن استغلالها بصورة مكثفة ومركزة ونشطة لإنتاج أعلى ، وهي تحتل مواقع صغيرة نسبيًا من أرض المعمل .

4- توفير الأيدي العاملة :

بما أن العمليات الفيزيائية المتضمنة في التغذية والتفريغ وغيرها تتم بصورة آلية متواصلة باستعمال الأجهزة القياسية، فإن ذلك يؤدي إلى توفير الأيدي العاملة .

طرق مزج المواد المتفاعلة في المفاعلات :

يتطلب إنجاز التفاعلات الكيميائية المتواصلة تقنيًا مزج مكونات التفاعل بطرق ثلاث وهي كما يلي :

أ- طريقة التيار المباشر (الموازي) .
ب- طريقة التيار المضاد .
جـ- التيار المتقاطع .

ويتوقف اختيار الطريقة على مدى تجانس المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل، وتستعمل طريقة التيار المضاد والمتقاطع بصورة عامة في التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تكوين غير متجانس يمكن فصله عن بعضه، وتستعمل طريقة التيار المباشر في الحالات التالية :

أ- عندما تكون مكونات ناتج التفاعل غير متجانسة .

ب- عندما تكون مكونات ناتج التفاعل غير متجانسة، لكن لا يمكن فصل هذه المكونات بسهولة بسبب تقارب الكثافة أو تكوين دقائق ناعمة أو غروية .

جـ- عندما تكون مكونات الناتج مواد صلبة .

وعند استعمال طريقة التيار المباشر يكون التبادل الحراري والمادي بين وسطي التفاعل في البداية عاليًا جدًا ، ويحدث الاتزان الكيميائي والحراري أثناء قطع المسافة داخل المفاعل، ويترك الوسطان المفاعل بمعدل درجتي حرارتهما

ويمكن حساب الكفاءة الحرارية للتبادلات الحرارية بين الوسطين من العلاقة التالية :

$$\eta th = \frac{Q}{Q_{max}}$$

ηth = الكفاءة الحرارية .

θ = كمية الحرارة المتبادلة الحقيقية.

θ max = كمية الحرارة المتبادلة النظرية .

وعند وضع مقارنة لقيمة ηth في الحالات الثلاث، ويتضح بأن طريقتي التيار المضاد والتقاطع أكثر فعالية من حيث التبادل الحراري من طريقة التيار المباشر ، غير أن نظام التيار المتقاطع يصعب استعماله تقنيًّا بسبب تعقيد مفاعلاته ، وتستعمل هذه الطريقة على الأغلب في أبراج التبريد .

سريان السائل :

إن سريان السائل مصطلح يعني حركة المواد مثل: السوائل والغازات، أو تفريق الجوامد على مناطق محدودة ، ولطبيعة السريان تأثير عميق على نقل الحرارة أو تحول الكتلة إلى سائل حار .

وحين يمر سائل ما خلال أنبوب بسرعة سريان كتلة ثابتة ، يجب أن تكون كتلة السائل الداخل في أحد طرفي الأنبوب في وحدة الزمن تساوي كتلة السائل الذي يترك الأنبوب في النهاية الأخرى في الوحدة الزمنية نفسها .

واستنادًا إلى أساس قانون فعل الكتلة ووحدة الزمن، فإن كتلة السائل الذي يخترق أية مساحة للمقطع العرضي الإجمالية للأنبوب تساوي كتلة السائل الذي يجري عبر أية مساحة للمقطع العرضي الآخر للأنبوب .

ويمكن تقسيم سريان السائل خلال أنبوب ما إلى صنفين رئيسين :

أ- السريان الانسيابي :

ويسمى أيضًا بالسريان اللزج، ويكون سريان مسار جميع دقائق السائل على امتداد خطوط متوازية لمحور السريان ويسمى أيضًا بالسريان الانبساطي .

ب- السريان الدوامي :

ينحرف المسار المتبع من قبل دقائق السائل كثيرًا عن الخط المستقيم الموازي ويظهر على شكل دوامي، ويظهر التمييز بين النوعين وبوضوح من التجربة البسيطة التالية :

يمرر تيار من سائل ملون في سائل آخر فيجري داخل أنبوب زجاجي، فإذا تحرك السائل بسرعة منخفضة ، سيجري السائل الملون خلاله النظام بخط مستقيم ، وتحت هذه الظروف وحين لا يوجد امتزاج بين السائلين يحصل السريان الانسيابي .

وبازدياد سرعة السائل ستبدأ عملية الدوار بالظهور ، وإذا ازدادت السرعة إلى درجات أكبر فيحصل امتزاج كلي ويوصف السريان بأنه دوامي ويشخص أو يعين نوع السريان باستعمال وسائط عديمة الوحدات والتي تسمى بعدد رينولد .

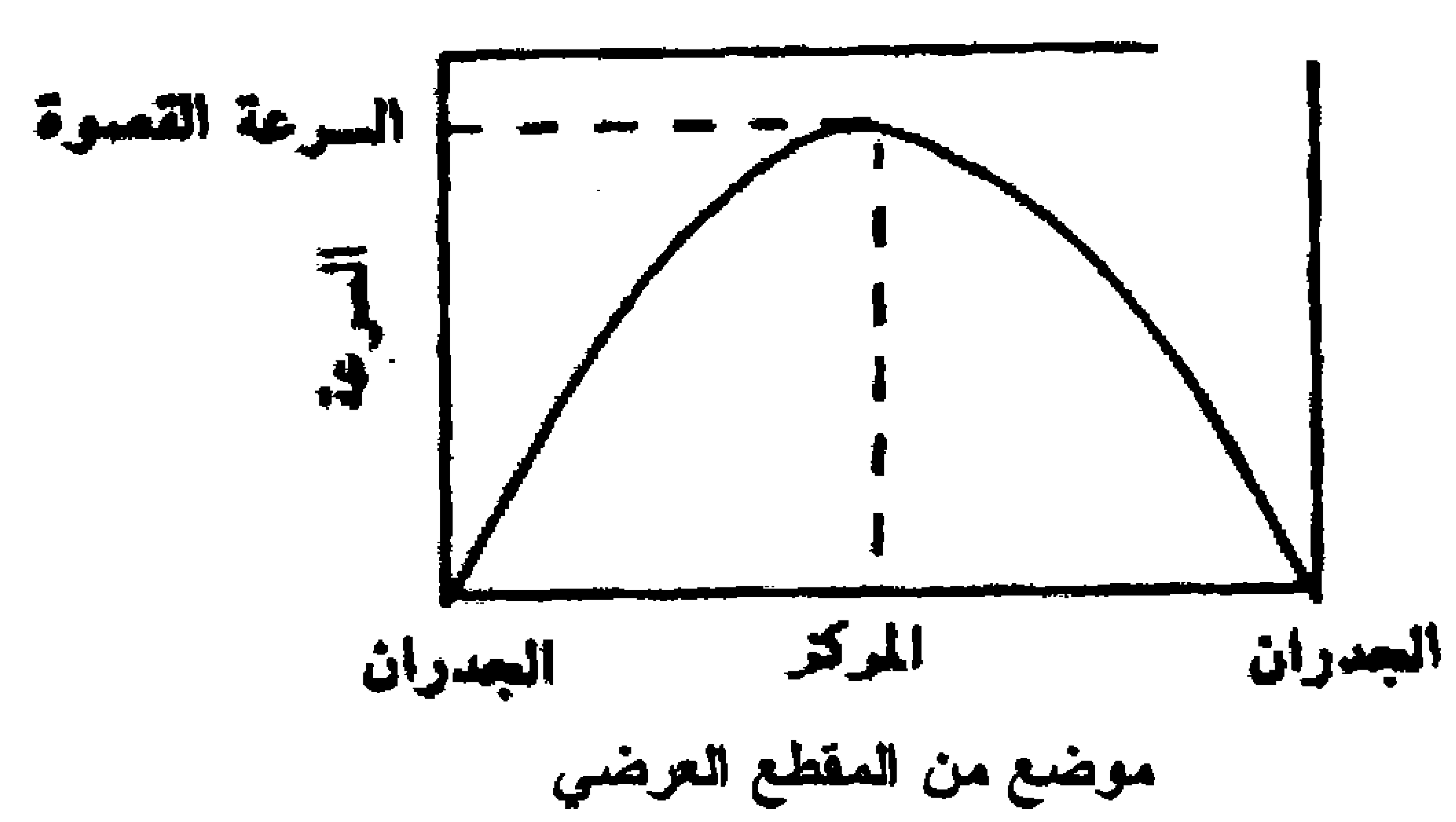
ويعتمد السريان الانسيابي أو الدوامي على القطر الداخلي للأنبوب (**D**) وسرعة سريان السائل (**V**) وكثافة السائل (**P**) ولزوجته **μ** ثم يحسب عدد رينولد من العلاقة التالية :

$$\text{عدد رينولد} = \mathbf{Re} = \frac{\mathbf{DVP}}{\mu}$$

وإذا تجاوز العدد **2100** فيكون السريان دواميًا .

وبسبب المقاومة الناتجة عند سطح جدران الأنبوب من سريان السائل فيه يجب التأمل بأن دقائق السائل عند سطح الجدران ليست لها كامل السرعة الأمامية، ويعني ذلك بأنه ليس هناك انزلاق عند الجدران، وأن سرعة السائل عند سطح الجدران تساوي الصفر .

وتتأثر الدقائق البعيدة عن الجدران بمقدار أقل من هذه المقاومة الاحتكاكية ، وتتركز السرعة القصوى لهذه الدقائق في مركز الأنبوب، وكما هو مبين في الشكل التالي الذي يوضح صورة المقطع العرضي لتوزيع سرعة سائل يجري على طول الأنبوب حيث تظهر السرعة القصوى عند مركز الأنبوب وتقل السرعة تدريجيًا حتى تصل عند الجدران إلى الصفر .



توزيع سرعة سائل جار في أنبوبة مستقيمة

ويحسب معدل السرعة الأمامية من سريان حجم ما في وحدة الزمن مقسومًا على مساحة المقطع العرضي للأنبوب ، مثلاً في حالة جريان السائل بسرعة **6** قدم مكعب / ثانية خلال أنبوب قطره الداخلي (2) انش ، فإن معدل السرعة المستقيمة للسائل يساوي :

$$\frac{60 \times 6}{12 \times 3.14} = 4.59$$ قدم/ ثانية

وإذا كانت كثافة السائل 30 رطل / قدم مكعب ولزوجته 0.002 رطل / ثانية – قدم فيحسب عدد رينولد بالشكل التالي :

$$Re = \frac{Dvp}{\mu} = \frac{(2\ in.)(1\ ft / 12\ in.)(4.59\ ft / s)(30\ lb\ (s)(ft)^3)}{(0.002)\ lb\ (s)\ (ft))}$$

$$Re = 11.470$$

وتلعب اللزوجة دورًا بارزًا ومهمًا في مجال سريان السائل ، فالسائل الذي لزوجته منخفضة تسير بحرية أكثر من سائل لزوجته عالية .

ويمكن استنباط التعبير عن اللزوجة بتصور طبقتين متوازيتين من السائل ، لكل سائل سطح (A) وفرق المسافة **dx** . وتحت هذه الظروف يجب أن تبذل قوة انزلاقية معينة فوق قمة الطبقة لتجعلها تتحرك موازية للطبقة الأخرى وعند سرعة تفاضلية نسبة من **dv** .

وتتناسب هذه القيمة طرديًا مع الفرق في السرعة **dv** والمساحة **A** للطبقات وعكسيًا مع المسافة بين الطبقات، كما في المعادلة التالية :

$$\text{القوة} = \frac{\text{اللزوجة} \times \text{المساحة} \times \text{فرق السرعة}}{\text{المسافة بين الطبقات}}$$

$$= \frac{dV \times A \times \mu}{dx}$$

والسوائل من هذا النوع تسمى بسوائل نيوتن ويمكن حساب اللزوجة بتغيير المعادلة السابقة فتصبح :

$$\text{اللزوجة} = \mu = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة / فرق الساعة / فرق المسافة}}$$

$$\mu = \frac{force}{A / dv / dx}$$

1- **قياس السريان :**

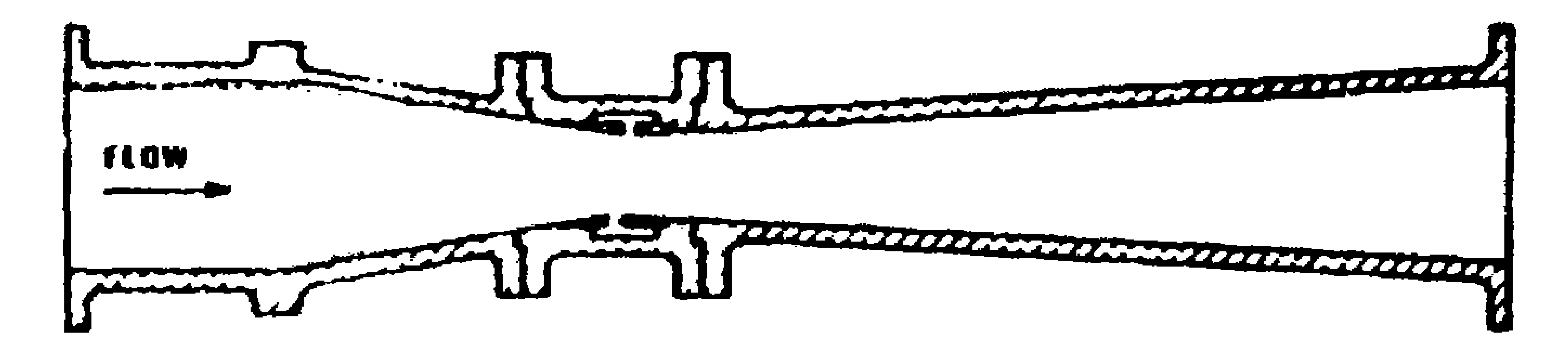
يتم قياس السريان بصورة عامة بواسطة الأجهزة التالية :

أ- **أجهزة التخصر :**

في هذا النوع من قياس السريان يوجد جهاز أولي يولد تغييرًا في سرعة السريان التي تظهر كضغط تفاضلي . ويعتمد الضغط التفاضلي على السرعة وكثافة السائل المتدفق ، ويتألف النظام القياسي من الجزء الأول (الخصر) الذي ينتج التغيير في السرعة ومن الجزء الثانوي الذي يقيس مقدار الضغط التفاضلي وعلاقته بالسريان ، **ومن الأجهزة الشائعة :**

أنبوب فينتوري :

عبارة عن أنبوب كما يبين الشكل التالي يقل فيه قطره لمسافة قصيرة حتى تزداد سرعة السائل الذي يزداد بدوره ضغطه ، ويعتمد مقدار الاختلاف في الضغط على سرعة السريان .



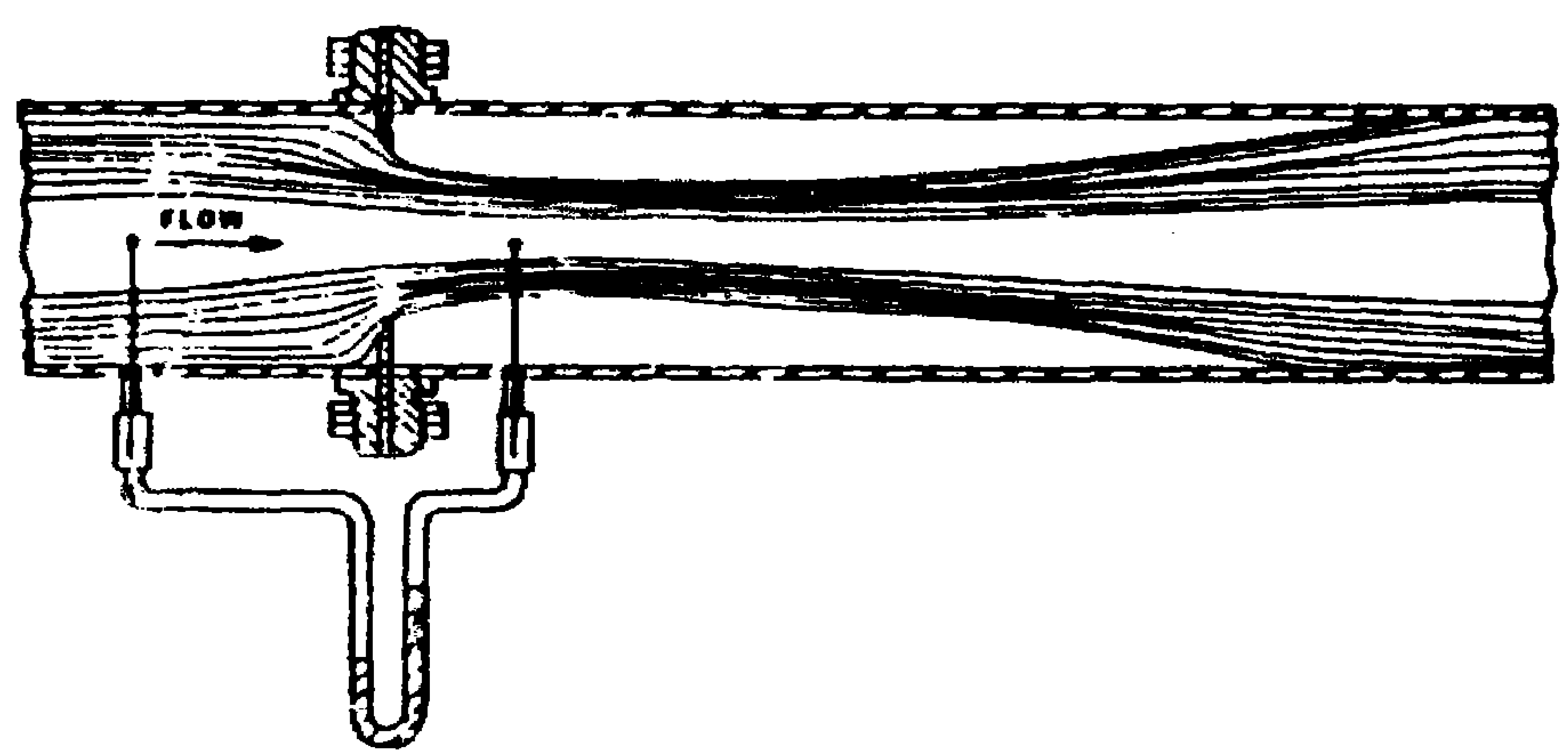
المقطع العرضي لأنبوب فيتوري

ويحدد أنبوب فينتوري للاستعمالات التي تكون فيها اللزوجة عالية، أو في حالة وجود مواد صلبة عالقة كثيرة .

الصفيحة المثقوبة :

عبارة عن صفيحة مسطحة مع وجود فتحة مثقوبة فيها بدقة تامة، كما هو مبين في الشكل التالي.

وإن التقيد في السريان يسبب انخفاض الضغط الذي يرتبط بسرعة السريان في الأنبوب .



مقطع من جهاز الصفيحة المثقوبة

ويمكن استعمال هذه الفتحة الصغيرة نسبيًا لمدى صغير من السريان فقط . ولتثبت الصفيحة تستعمل حافات في مواقع معينة وتترك الثقوب مع اختلاف سعتها لتتدرج بسهولة .

أنبوب بيتوت :

عبارة عن أنبوب فيه فتحة عادية لاتجاه السريان، وأنبوب آخر فيه فتحة موازية للسريان . وتحسب سرعة السريان من الفرق بين الضغط عند الفتحة الموازية للسريان – وهو الضغط المستقر المسجل – والضغط الساكن، أو

الكابس ، ويستعمل هذا الجهاز كمقيـــاس لعديــد مـــن التيـــارات الغازيـــة، أو سوائل صافية .

مقيـــــاس روتومتـــــر :

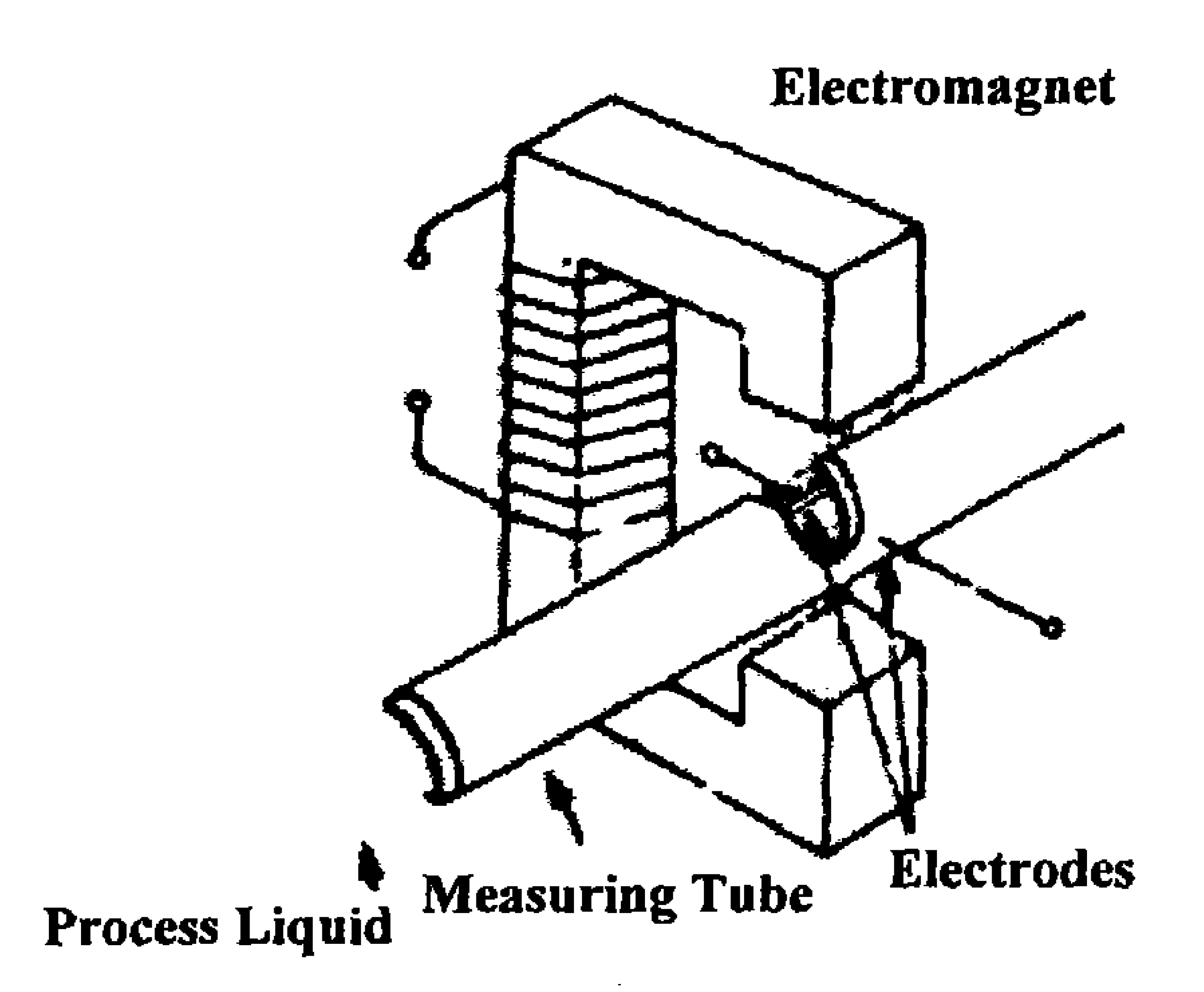
تعتبر مساحة الخصر في كل نوع من الأنواع الثلاث التي تطرقنا إليها ثابتة، ويتغير انخفاض الضغط مع سرعة السريان ، ولكن يبقى انخفاض الضغط من روتومتر تقريبًا ثابتًا وتتفاوت مساحة الخصر ، وتجري المادة الغازيـــة أو السائلة المستعملة في الروتومتر عموديًّا تصاعديًّا .

وتأتي عوامته إلى الاتزان عند النقطة التي تعطي فيها مـــساحة حلقـــة السريان الاختلاف في الضغط الناجم من زيادة السرعة . وإن السرعة العاليـــة في السريان تجعل العوامة تعلو إلى نقطة تكون فيها مساحة الحلقة أكبر .

ويمكن قياس سرعة السريان فـــي مـــدى 3 مـــل / دقيقـــة إلـــى 200 لتر / دقيقة للغازات ، وبين 0.07 مل إلى 50 لتر / دقيقة للسوائل .

ب- أجهـــزة السرعـــــة :

يعتبر مقياس السريان المغناطيسي أكثر مقاييس السريان انتشارًا، يتكون هذا المقياس – كما يبين الشكل التالي – من أنبوب غير مغناطيـــسي معـــزول المجال المغناطيسي، مع زوج من الأقطاب في ارتباط مع السائل داخل الأنبوب.



مقياس السريان المغناطيسي

وعندما يسير السائل خلال الأنبوب ، فإنه يؤثر كموصل متحرك وقاطع لقوة الخطوط المغناطيسية مكونًا قوة من التيار الكهربائي بين القطبين، ويرتبط مقدار هذه القوة الناتجة مباشرة بسرعة السائل .

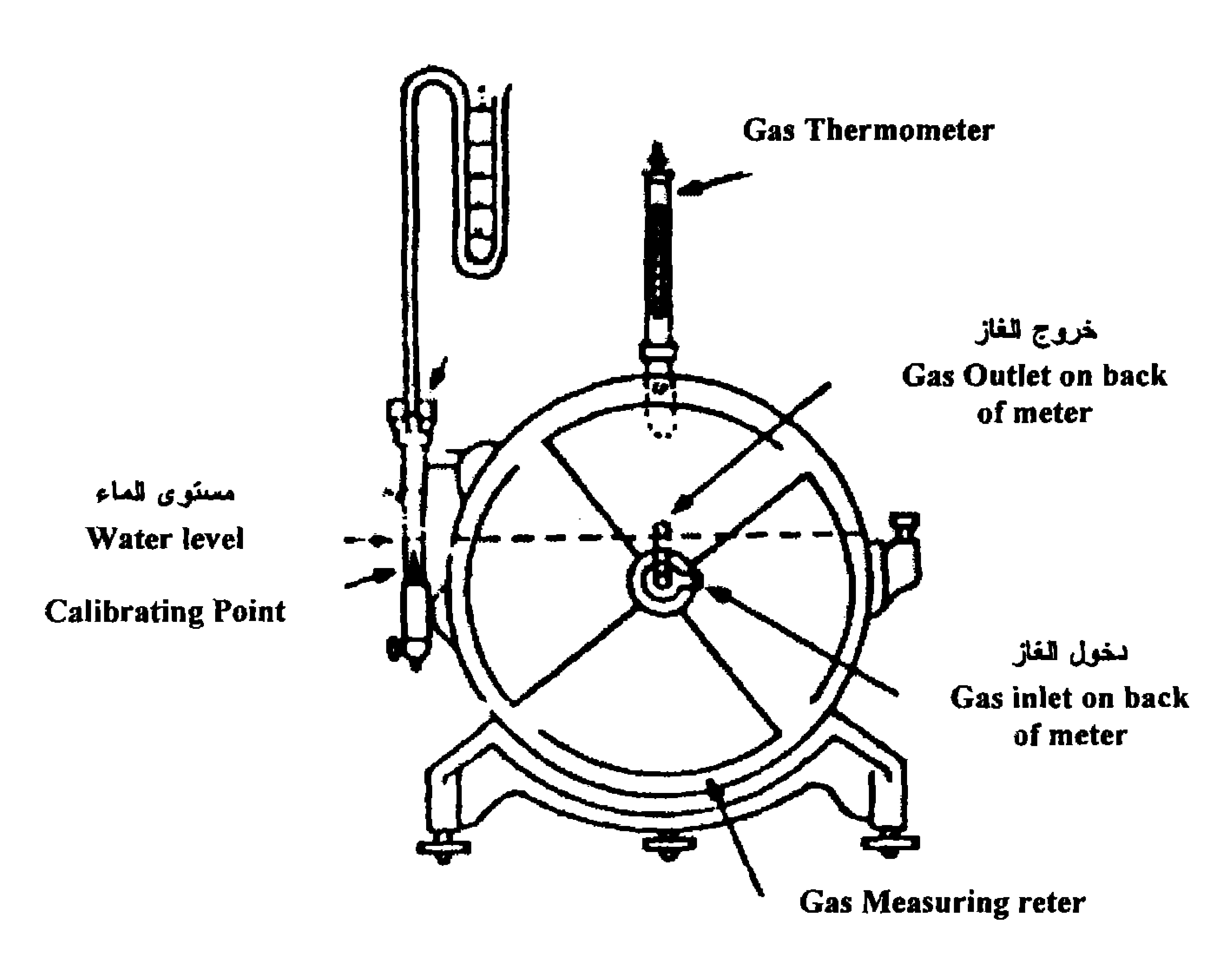
وبصورة عامة يتكون جهاز ناقل السريان المغناطيسي من أنبوب فولاذي مع طبقة عازلة بمجالين من الملفات لتوليد مجال مغناطيسي، والنتيجة المستحصلة هي علاقة خطية مستقيمة كما هي العلاقة بين قوة القطب ومعدل سرعة السريان .

ويمكن استعمال مقياس السريان المغناطيسي مع أي سائل توصيلي منخفض للكهربائية، لذلك لا يمكن استعماله من الهيدروكربونات والسوائل غير الموصلة الأخرى، أو مع الغازات حتى إذا تأينت ، ويمكن استعماله أيضًا وبسهولة مع السوائل العالقة على مواد صلبة مثل الأوساخ ، ولحساب كتلة السريان يضرب ناتج السريان المغناطيسي في الكثافة .

ج- أجهـــزة الإزاحــــة :

تقــيس أجهــزة الإزاحـــة كميــات معينـــة مـــن الـــسائل الجــاري وتعينـــه علـــى أســاس مجموعــات كاملـــة أو حجـــم الــسريان الكامـــل . ومــــن الأجهـــزة الـــشائعة هـــي : مقيـــاس الـــسريان الـــدواري، ومقياس الرطوبة .

ويمـــلأ الغـــاز فـــي جهـــاز مقيـــاس الرطوبـــة كمـــا يبـــين الـــشكل التالي قسمًا من القطعة الـــدوارة، ويخــرج حجــم مــساو مـــن الغـــاز مـــن القسم الآخر، ثم يــسجل عـــدد الـــدورات التـــي تــسجل علـــى عـــدد مـــن الأقراص المدرجة .



2- المحفـــزات – العوامـــل المساعـــدة :

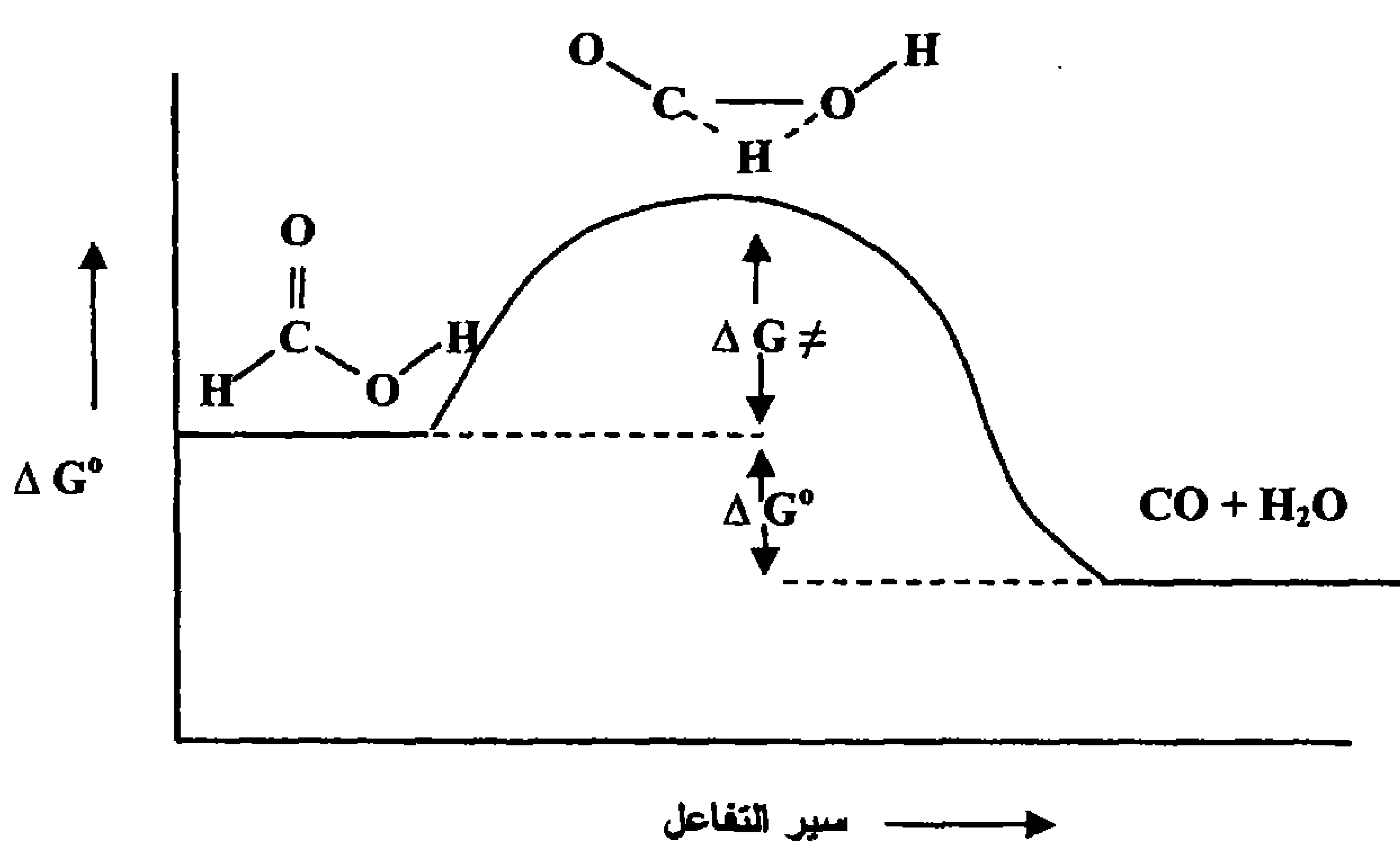
يتعذر في كثير من الحالات إنجاز التفاعلات الكيميائية بالسرعة الكافية، ويرجـــع ذلـــك إلـــى أن المحتـــوى الحـــراري لتنـــشيط المـــواد المتفاعلـــة عالٍ جدًا .

ويمكن زيادة سرعة هذه التفـــاعلات بإضـــافة مـــواد خاصـــة تـــدعى

المحفزات، أو العوامل المساعدة التي تسبب انخفاض المحتوى الحراري للتنشيط كما في العلاقة البيانية الأولى والثانية :

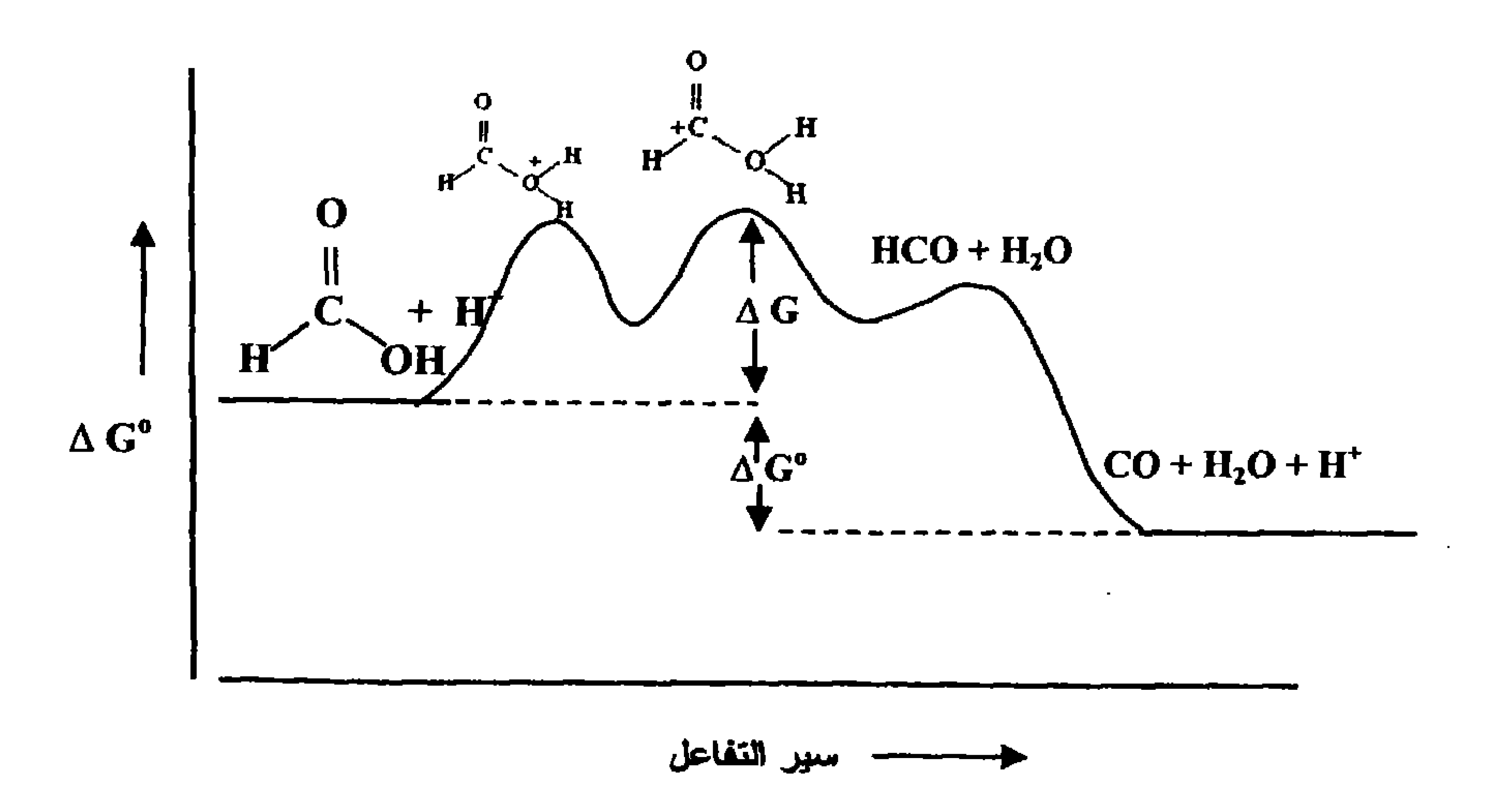
العلاقة الأولى :

العلاقة البيانية تبين الطاقة الحرة وسير التفاعل في غياب العامل المساعد، بحيث تؤدي الطاقة الحرة للتنشيط إلى التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الكلي



العلاقة الثانية :

العلاقة البيانية تبين الطاقة الحرة وسير التفاعل في وجود العامل المساعد .



والمادة المحفزة هي المادة التي تشترك في التفاعلات الكيميائية لزيادة سرعتها دون أن يطرأ عليها أي تغيير كيميائي في نهاية التفاعل، حيث تكون المادة المحفزة مع إحدى مكونات التفاعل مركبًا وسطيًّا فعالاً يؤدي إلى استمرار التفاعل والتعجيل به .

ومن هنا تبرز أهمية المحفزات في الصناعات الكيميائية ؛ فمثلاً عند تحلل حامض الفورميك إلى أول أكسيد الكربون والماء، يتكون مركب وسطي يحتاج لتكوينه كمية كبيرة من الطاقة التي تسمى طاقة التنشيط كما هو مبين في العلاقة الأولى، وتوضح العلاقة البيانية تأثير المحفز على تقليل طاقة التنشيط .

وتستند معظم التفاعلات المحفزة الصناعية إلى تفاعلات الطور الغازي فوق المحفزات (العوامل المساعدة) الصلبة ، ويمكن تصور هذه التفاعلات بخمس خطوات :

أ- تنافذ المواد المتفاعلة خلال حجم السائل الذي يحيط السطح الصلب والتنافذ خلال مسامات الجسم الصلب إلى سطح المحفز الفعال .

ب- امتزاز المواد المتفاعلة من سطح المحفز .

جـ- تفاعل المواد المتفاعلة الممتزة لتكوين الناتج .

د- إطلاق المواد الناتجة الممتزة .

هـ- تنافذ النواتج إلى الخلف من خلال المسامات والغشاء السطحي إلى حجم السائل المحاط بالجسم الصلب .

وكما ذكرنا يعمل المحفز على أساس سلوك تفاعل جديد يختلف عن الطرق التي لا يستعمل فيها المحفز ، وكما أنه يهيأ لإنجاز التفاعل ميكانزمًا متعاقبًا ويعتبر هذا الطريق المتعاقب أكثر الطرق الأخرى سرعة .

ويمكن التعبير عن حركية التفاعل المحفز (غير المتجانس) للتفاعل الكيميائي : $A + B \rightarrow D$ بالخطوات التالية :

أ- الامتزاز :

$$A + X_1 \longrightarrow AX_1$$

$$B + X_2 \longrightarrow BX_2$$

ب- التفاعل السطحي :

$$AX_1 + BX_2 \longrightarrow D(X_1 + X_2)$$

جـ- المـــج :

$$D(X_1 + X_2) \longrightarrow D + X_1 + X_2$$

حيث X_1 و X_2 هي المواقع الفعالة المجاورة للمحفز الصلب ، ويلاحظ بعد الخطوات الثلاث يمتز D ويترك المواقع الفعالة X_2 , X_1

ويمكن مقارنة تغييرات الطاقة خلال التفاعل المحفز غير المتجانس $A + B \rightarrow D$ مع تغييرات ميكانزم التفاعل غير المحفز . حيث يلاحظ أولاً سير التفاعل غير المحفز . ترتفع الطاقة الكامنة للمواد المتفاعلة أثناء سير التفاعل إلى أقصاها ، والفرق بين الطاقة الأولية للمعقد النشط هو طاقة التنشيط E_{act} للتفاعل غير المحفز ، والفرق في الطاقة ΔH_{RX} في هذه الحالة سالبة ، فيكون التفاعل طاردًا للحرارة .

ويتضمن سير التفاعل المحفز ثلاث خطوات تشمل **الخطوة الأولى:** الامتزاز ذا طاقة التنشيط E_{ad} الخاصة، وحرارة تفاعلها الخاصة ΔH_{ad} ، **وللخطوة الثانية والثالثة** المتضمنة التفاعل السطحي والمج طاقات تنشيط خاصة وحرارة خاصة أيضًا .

وإذا كان التفاعل السطحي هو معدل السرعة المسيطرة ، فيكون مجمل طاقات التنشيط E_c للطريق المحفز هو الفرق بين الطاقة القصوى للمعقد المنشط وطاقة المواد المتفاعلة ، ونجد أن طاقة التنشيط للتفاعل المحفز تكون أقل من طاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز ؛ وبما أن معدل السرعة يتغير عكسيًا وأسيًّا مع طاقة التنشيط ؛ لذلك سيكون التفاعل المحفز عند درجة حرارة معينة أكثر سرعة .

تحضير المحفزات (العوامل المساعدة) :

تعتبر المحفزات بصورة عامة مواد معقدة التركيب، ومعرفة التركيب الكيميائي غير كافٍ لتحديد طبيعة المحفز ، وهي تعيين لمدى واسع من الفعالية بواسطة الصفات الفيزيائية من حجم الدقيقة ومساحتها السطحية وكبر المسامات وحجمها ، وتعيين الصفات الفيزيائية بطرق مختبرية عديدة .

ويمكن تصنيف المحفز من هذه الناحية إلى صنفين رئيسيين :

الصنف الأول : يتكون المحفز بكامله من مكون فعال واحد أو أكثر .

والصنف الثاني : ينشر المكون الفعال على مسند أو حامل وتكون مساحته السطحية كبيرة ولهذا النوع تطبيقات صناعية واسعة .

وعندما يشكل المكون الفعال جميع المحفز ، فإنه يصنع بواسطة مكونين فعالين أو أكثر ثم تتبدل المساحة السطحية الداخلية العالية بواسطة التحلل الحراري للمكون المترسب . والمواد المترسبة في الغالب عبارة عن هيدروكسيدات المعادن أو كربوناتها أو نتراتها أو خلاتها .

وتحدث خلال المعالجة الحرارية طبقة ناعمة جدًّا من المسامات المترابطة داخل كتلة المحفز ، وتشكل جدران هذه المسامات جزءًا كبيرًا من

مجمل المساحة السطحية للمحفز، ويتأثر تركيب المسامات بمتغيرات، مثل: تراكيز المحاليل المترسبة، ودرجة الحرارة للمعالجة الحرارية .

وتحضر المحفزات المسندة بتقنية **التنقيع Impregnation** ، أو **التبادل الأيوني**، وتشمل الخطوات الآتية :

أ- تلامس المادة المسندة مع محلول ملح المعدن المناسب .

ب- إزالة المحلول الزائد .

جـ- التجفيف .

د- حرق النفاية في الهواء الطلق إلى حد تكوين الأكسيد، ثم اختزال الأكسيد في جو من الهيدروجين إلى الحالة المعدنية .

مثلاً يحضر المحفز المهدرج من الرويبينيوم على الألومينا بواسطة تشرب دقائق صغيرة من الألومينا في ثالث كلوريد الروثينيوم ، وبعد ذلك يتم تجفيف الناتج للتخلص من المحلول الزائد، وأخيرًا تجفيف حبيبات الألومينا الرطبة في فرن عند **110**°م .

وتتضمن الخطوة النهائية اختزال ملح الروثينيوم إلى معدنه وتنجز العملية بصورة جيدة عند وضع المحفز المتشرب في فرن أنبوبي حيث يمر خلاله الهيدروجين، ويتم الاختزال عند حرارة تتراوح بين **375 - 400**°م لأربع ساعات .

وفي تحضير المحفز بتنقية التبادل الأيوني يجب أن يكون المعدن على هيئة الأيون الموجب وأن تكون الدالة الهيدروجينية لمحلول التبادل الأيوني أكبر من (7) . يجلب محلول التبادل الأيوني إلى التلامس مع المعدن المسند ويحدث تبادل أيونات المعدن مع تلك الموجودة على المسند ، ثم يفصل محلول التبادل الأيوني من مكون المسند وتنجز خطوات التجفيف والاختزال الموجودة لتنقية التنقيع .

وفي كلتا طريقتي **التنقيع والتبادل الأيوني** يمكن حساب مقدار المعدن الموجود على المسند إذا كانت تراكيب المحاليل معروفة ، ويستعمل مطياف امتصاص الذرة غالبًا لتعين المعدن الموجود في المحلول بعد خطوة التنقيع أو التبادل الأيوني .

ويمكن تعيين تناثر المعدن كنسبة عدد ذرات المعدن السطحي إلى العدد الإجمالي لذرات المعدن، وفي مبادئ تناثر المعدن المسند يمكن أن يملك أية قيمة بين الصفر والواحد .

وتبين قيم التناثر المنخفضة (أقل من حوالي **0.3**) أن المعدن على المسند يتكون من بلورات كبيرة نسبيًّا في معظم المواقع المنشغلة بذرات المعدن داخل البلورات . وأن قيم التناثر في حدود **0.4 – 0.7** تقابل بلورات صغيرة جدًّا تتراوح أقطارها بين **20 – 50** أنجستروم ، وتعني قيم التناثر المقربة من واحد أن جميع ذرات المعدن تكون على السطح .

ويحتاج تعيين درجة تناثر المحفز معلومات حول مساحة سطح المعدن، ويجب الملاحظة أيضًا أن طبيعة المسند يمكن أن تؤثر على فعالية وانتقالية المحفز، ويزداد التأثير لأن المسند يؤثر على طبيعة سطح ذرات العامل المحفز ولا تعتبر المواد المسندة خاملة .

ويوجد في الصناعة الكيميائية مجال واسع من الظروف والمجالات التي بموجبها تستعمل المحفزات المعدنية المسندة ، ويكون معظمها على شكل دقائق أو حبيبات أو ليفية الشكل ، ويمكن أن تتفاوت أنواع المسند في المساحة السطحية لوحدة الكتلة وتركيب المسام .

مميزات المحفز : Catalyst Characterization :

تؤدي الاختلافات الصغيرة في المواد وطرق تحضير المحفزات إلى إنتاج فعاليات متباينة تمامًا ، وترجع الاختلافات في الفعالية المحفزة في الغالب إلى الاختلاف في المساحة السطحية للمعدن الفعال أو المعدن المسند .

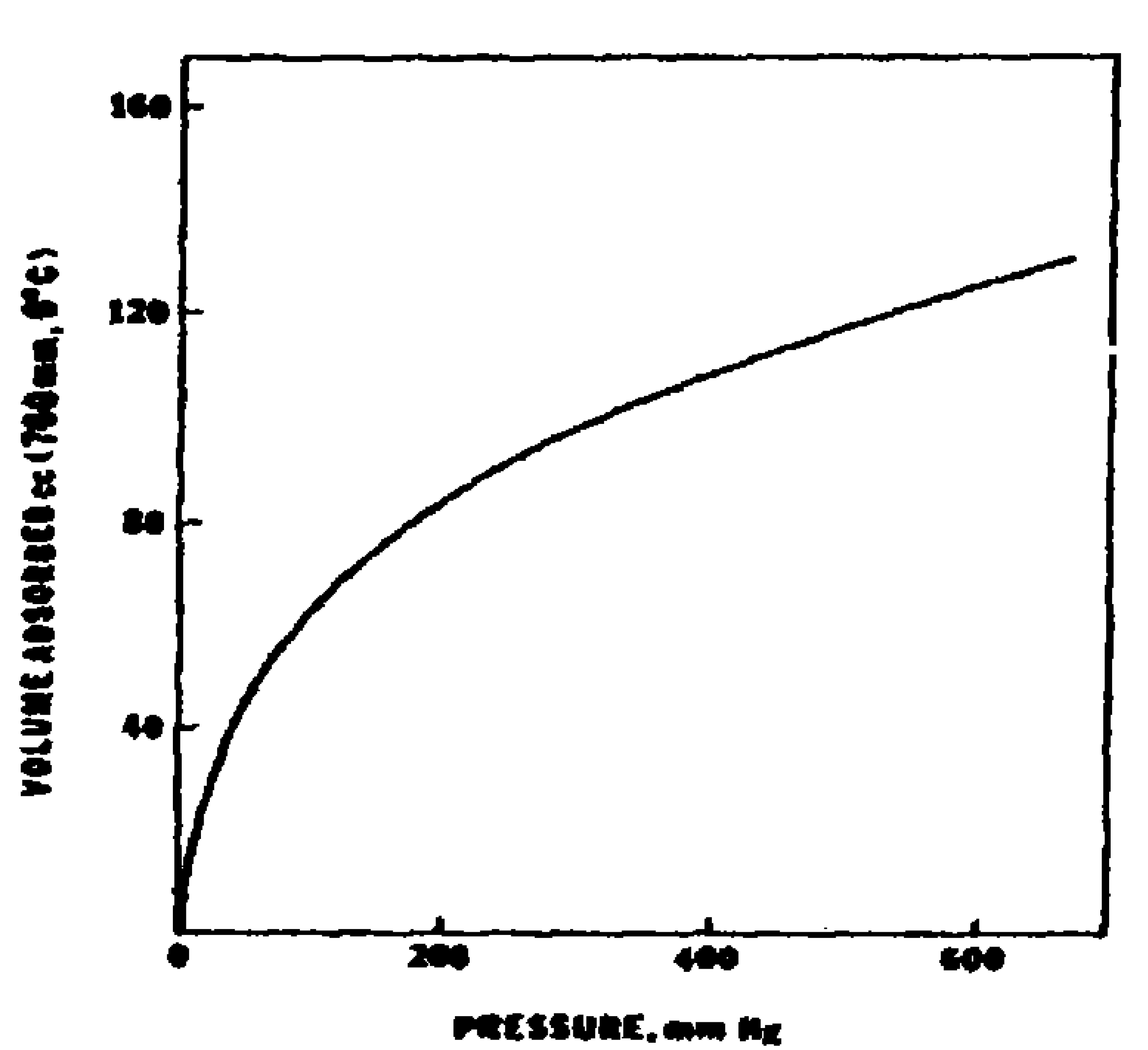
لذلك عند مقارنة فعاليات المحفزات فمن الضروري معرفة المساحات السطحية للمكون الفعال إلى حد يمكن إجراء مقارنات على قاعدة أساسية . ويمكن تجميع الطرق الملائمة لقياسات المساحة السطحية إلى صنفين :

1- **طرق الامتزاز:** وهي بصورة عامة على نوعين :

أ- الامتزاز الفيزيائي :

يعين مجمل المساحة السطحية للنموذج بواسطة قياس مقدار الغاز اللازم لتكوين طبقة أحادية من الغاز الممتز إلى حد ما ، ويضرب عدد الجزيئات المتميزة عند هذه النقطة في المساحة الفعالة لكل جزيئة وبذلك تُنتج المساحة السطحية الإجمالية .

ولقياس المساحة السطحية الإجمالية تستعمل جزيئات غير قطبية بسيطة مثل: الغازات النادرة أو النتروجين ، ويوضع في جهاز الامتزاز الفيزيائي الاعتيادي وزن معين من عينة المحفز في أنبوب زجاجي مفرغ . وتربط عينة الزجاج الأنبوبي مع جهاز يكون قادرًا على إضافة وقياس حجم الغاز والضغط، وترسم العلاقة بينهما التي تبين الامتزاز النموذجي ذو الثبوت الحراري المبين في الشكل التالي :



شكل الامتزاز الفيزيائي النموذجي ذي الثبوت الحراري

وقد درس كل من برووناور، وآميت، وتيلر هــذه العلاقــة واســتنتجوا القاعدة التالية :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{(C-1)P}{C.V_m.P_0}$$

حيث V_m هو حجم طبقة واحدة أحادي الجزئ من الغاز، و P الــضغط داخل جهاز الامتزاز عند إضافة مقدار (V) من الغاز، و (P_0) يمثل الضغط البخاري للغاز عند درجة حرارة العملية، و (C) هو ثابت لنظام دقيقة الغاز – الصلب .

وبموجــــب المعادلــــة الــــسابقة يجــــب أن يعطــــي الرســــم البيــاني [$P / V.(P_0-P)$] مقابــل (P_0 / P) خطًّــا مــستقيمًا، والــذي يمكــن أن تقــدر اســتقرائيًّا مقابــل المعادلــة ($P_0 / P = 0$) . وإن الجــزء المستقيم الحاصل من هذا التقرير الاســتقرائي علــى طــول انحــدار الخــط المستقيم يعطي المعــادلتين ومنهمــا يمكــن حــساب (V_m) ، وبمــا أن V_m مقاس عند درجة الحرارة والضغط القياســيين ، لــذلك يمكــن تحويلــه إلــى عدد الجزيئات الممتزة .

ولتقدير المساحة السطحية المطلقة فمن الــضروري معرفــة المــساحة المغطاة من قبل جزيئة ممتزة واحدة . وعندما يكون ذلــك (a_m) إذن تحــسب المساحة السطحية الإجمالية لكل جرام من نموذج المحفز (S_P) بواسطة العلاقة التالية :

$$S_P = \left[\frac{V_m N}{\psi}\right].a_m$$

حيث (N) هو عدد أفوجادور، و (ψ) هو الحجم لكل مول من الغــاز عند ظروف من V_m ، وإن V_m هو حجم الجزيئة الأحادية على أساس جــرام

واحد من النموذج، ويمكن حساب (a_m) من العلاقة التالية : (بموجب اقتـــراح من قبل أميت وبروناور)

$$a_m = 1.09 \left[\frac{M}{N.P} \right]^{2/3}$$

حيث **M** هو الوزن الجزيئي و **P** هو كثافة الجزيئات الممتزة و **N** هـــو عدد أفوكادور

ب- الامتزاز الكيميائي:

يجري الامتصاص الكيميائي بنفس الصورة التي يجري فيها الامتصاص الفيزيائي ، عدا أن الغاز المستعمل يمتص كيميائيًّا على سطح المعدن وليس على المعدن المسند ، ويتطلب الامتزاز الكيميائي تعيين حجم الغاز الـــلازم لتكـــوين طبقة واحدة ومعرفة عدد ذرات المعدن السطحية X_m المرتبطة مع امتزاز كـــل جزيئة الغاز .

وكذلك تتطلب العملية معرفة عدد ذرات المعدن لوحدة مساحة المعـــدن السطحية n_s ، ويمكن حساب مساحة المعدن السطحية (S_C) لكل جـــرام مـــن المحفز من العلاقة التالية :

$$S_C = \frac{[V_m N / \psi] X_m}{n_s}$$

حيث N و ψ لهما نفس القيم في معادلـــة إيجـــاد S_P ، و V_m يـــساوي الحجم الإجمالي الممتز لكل جرام من عينة العامل المساعد .

2- الطريقة الفيزيائية :

يستخدم في هذا المجال تقنيات الأشعة السينية (**X– Rray**) والمجهـــر الإلكتروني، تستند تقنية الأشعة السينية على الحقيقة أن الأشعة السينية توسع خط الحيود عندما يقع حجم البلورة تحت حوالي **1000** أنجستروم .

وتكون خطوط الحيود تحت 30 أنجستروم واسعة جدًّا ، ويحدث التنافذ لأي استعمال ، بينما يكون التغيير فوق 500 أنجستروم صغيرًا، وقد تم بواسطة المقاييس والمعايير المناسبة ، حساب متوسط حجم البلورة من إحصائيات سعة الخط ، ويمكن أيضًا حساب المساحة السطحية للمحفز من متوسط حجم البلورة .

أنـــــواع المحفـــــزات :

تتقسم المحفزات بصورة عامة إلى قسمين أساسيين :

1- المحفـــــــزات المتجانســـــة :

وهي تصنف بصورة عامة إلى :

أ- المحفـــــزات الحامضية :

مثل حوامض برونستيد أو ما تسمى أيضًا بالأحماض البروتينية وهي تشمل الأحماض التي لها المقدرة على هيئة بروتون إلى وسط قاعدي كحامض الهيدروكلوريك والكبريتيك والنتريك .

تستعمل هذه الأحماض في مجال عملية الأسترة والتصبن وإضافة الماء إلى الأوليفينات وتحضير مشتقات ألكيلية للمركبات الأروماتية (العطرية) .

ب- أحمـــــاض لويــــــس :

وهي عبارة عن المركبات التي لا تحتوي الذرة المركزية فيها على مدار مكتمل من إلكترونات التكافؤ مما يجعلها قادرة على استيعاب الإلكترونات، مثل: كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$، وكلوريد الزنك $ZnCl_2$.

تستعمل أحماض لويس في عمليات إدخال الألكيل، ومجموعات الأسيل إلى مركبات عضوية معينة بطريقة فريدل – جرافتس ، مثل إدخال مجموعة الألكيل .

ج- المحفزات القاعدية:

مثل هيدروكسيد الصوديوم والكالسيوم وغيرها، وتستعمل هذه المركبات في التفاعلات التكثيفية للمركبات التــي تحتــوي علــى مجموعــة الكربونيــل كالألديهايدات والكيتونات .

كذلك فهي تخضع لتفاعلات التكثيف أيضًا في وجود قاعدة أو حــامض كعوامل مساعدة . مثلاً تتحد جزيئتان من الأسيتالدهيد وتكونان مركب الألــدول في وجود هيدروكسيد الصوديوم كعامل مساعد (كمحفز) .

د- المحفزات العضوية – الفلزية:

تستعمل هذه المحفزات بصورة عامة في تفاعلات البلمــرة المختلفــة . وتعتبر مجموعة زيجلر – ناتا من المحفزات الشائعة في مجال بلمرة الأوليفينات الأحادية والثنائية، مثل: ثالث أثيل الألمنيوم $Al(C_2H_5)_3$ ، أو ثالث كلوريد – ثالــث أثيــل الألمنيــوم $Al(C_2H_5)_3\ AlCl_3$ ، أو مــزيج مــن عاملين مساعدين، مثل: رابــع كلوريــد التيتــانيوم، وثالــث أثيــل الألمنيــوم $Tid_4 + Al(C_2H_5)_3$ الذي يستعمل في بلمرة الأثيلين .

مثلاً يمكن بلمرة الأثيلين من محلول هيــدروكربوني لرابــع كلوريــد التيتانيوم في وجود ثالث أثيل الألمنيوم وتحت ضغط جو واحد (البلمرة بطريقة زيجلر – ناتا، والمعدن الفعال هو التيتانيوم المتواجد في كلوريد التيتانيوم) $TiCl_3$ الليفي، والمتكون آنيًا من رابع كلوريد التيتانيوم، وثالث أثيل الألمنيوم، أو يمكن تحضيره مسبقًا .

إن الوظيفة الثانية لألكيل الألمنيوم هي إحلال مجموعة الألكيــل محــل أيون الكلور على سطح ثالث كلوريد التيتانيوم ، بحيث تبقى إحــدى المحــاور

الستة لذرة التيتانيوم الموجودة على السطح فارغة وترتبط جزيئة الأثيلين عند هذا المحور الفارغ .

ومن ثم تنتقل مجموعة الألكيل وترتبط بالأثيلين المرتبط بذرة التيتانيوم تاركة محورًا فارغًا على ذرة التيتانيوم ، ويكون هذا المحور الأخير قابل للارتباط مع جزيئة جديدة من الأثيلين وتتكرر العملية .

ويستعمل هذا العامل المساعد أيضًا في عمليات البلمرة المشتركة لستيرين وبيوتادايين ومركب ثالث مثيل ثنائي بنتادلين الحلقي أو **1** ، **4** هيكسا داين) **1,4** لتحضير المطاط الصناعي، ويمكن استخدام الفاناديل بدلاً من هاليدات التيتانيوم في هذا المجال .

هـ- المحفزات المعقدة الأخرى :

ظهرت في الفترة الأخيرة مجموعة من العوامل المساعدة (المحفزات) معقدة التركيب، والتي تحتوي على بعض الفلزات الثقيلة من: الموليبيد يوم (**Mo**)، والتنجستن (**W**)، والفاناديوم (**V**)، والكوبالت (**Co**)، والبلاديوم **Pd** وغيرها ، وتستعمل هذه المحفزات في الغالب في عمليات الأكسدة الأبيوكسيدية للأوليفينات أو أكسدة البروبيلين والتولوين أو بارازايلين **P-Xylene** .

ونجد مثالاً لأكسدة الأثيلين بطريقة واكر حيث يمكن أكسدة الأثيلين إلى الألدهيد بوجود محلول كلوريدي البلاديوم والنحاس – كمحفز . والمعروف أن مركبات الأثيلين للبلاديوم مثل كلوريد البلاديوم الأثيلين $(C_2H_4PolCl_2)_2$ تتحلل بسرعة إلى الأسيدالدهيد ومعدن البلاديوم .

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + 2HCL + Y_2O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

$$C_2H_4 + {}^1/_2\, O_2 \longrightarrow CH_3\, CHO$$

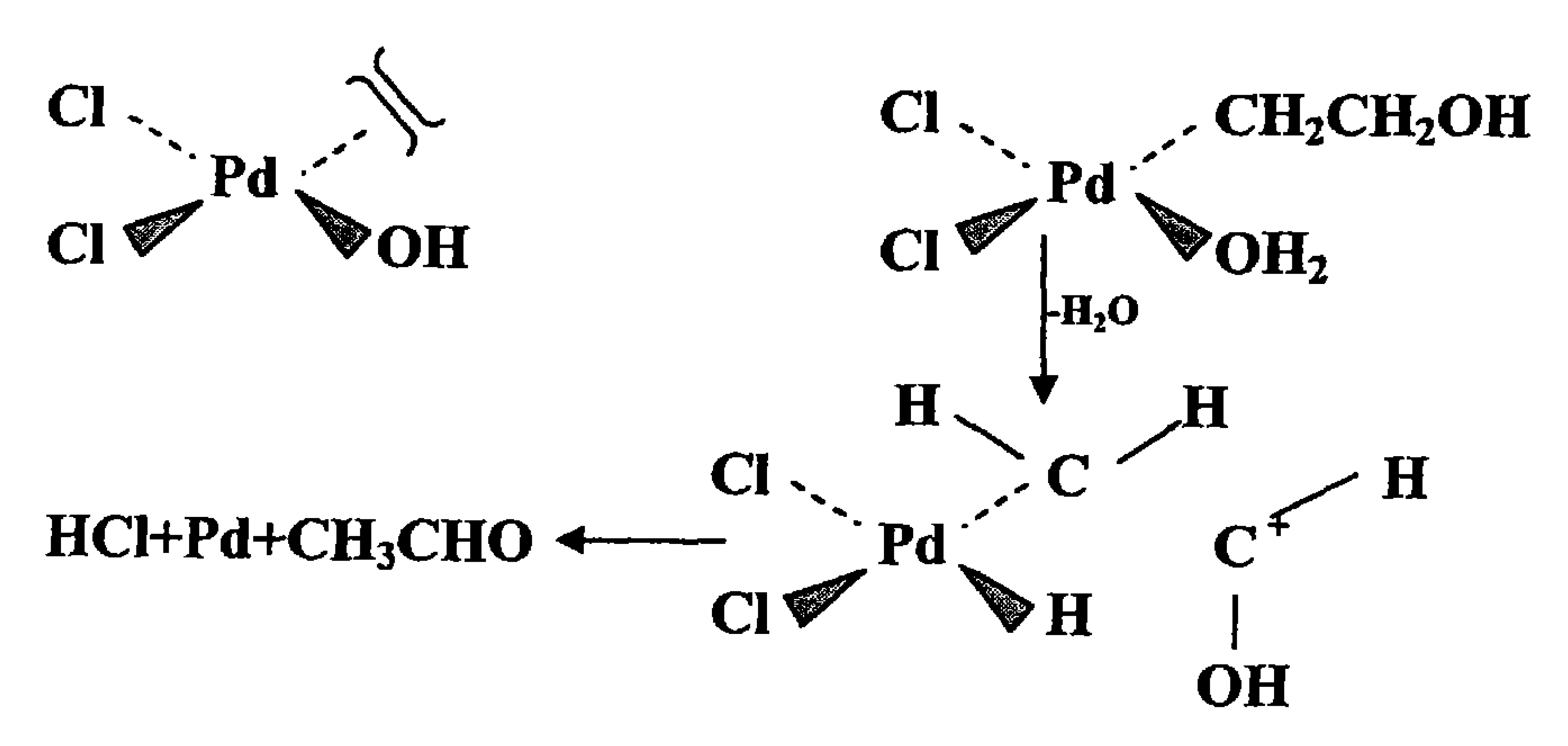
ويعتقد أن البلاديوم يتواجد على شكل $PdCl_4$ ، وتحدث التفاعلات التالية لتكوين المركب الوسطي الذي يتحلل بدوره إلى الألدهيد ومعدن البلاديوم :

$$[\, PdCcl_4\,]^{2-} + C_2H_4 \rightleftharpoons [\, PdCl_3\, (\, C_2H_4\,]^- + Cl^-$$

$$[\, PdCl_3\, (\, C_2H_4\,)\,]^- + H_2O \rightleftharpoons PdCl_2\, (\, H_2O\,)\, C_2H_4 + Cl'$$

$$[\, PdCl_2\, (H_2O)\, C_2H_4\,] + H_2O \rightleftharpoons PdCl_2\, (\, OH\,)\, C_2H_4\,]^- + H_3O^+$$

ويتحلل المركب الوسطي إلى الأسيتالدهيد والمعدن كما مبين أدناه :



ويتأكسد معدن البلاديوم بتأثير كلوريد النحاسيك إلى كلوريد البلاديوم ($PdCl_2$) . ويمكن أكسدة بارازايلين بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو بروميد المنغنيز أو الكوبالت إلى حامض الفثاليك .

2- المحفزات غير المتجانسة :

يمكن تصنيف هذه المحفزات بصورة عامة إلى :

أ- المحفزات ذات الصفة الحامضية :

مثل سليكات الألمنيوم، أو أنواع الزيولايت التي تستعمل في عمليات الحل الحراري لمكونات البترول ، ويستعمل مزيج حامض الفوسفوريك والفحم النشط (الفعال) في بلمرة البروبيلين .

ويوجد في عملية الحل الحراري اتفاق بين آراء العلماء بأن التفاعل يتم من خلال ما يسمى بأيون الكاربونيوم ، ويتكون هذا الأيون بموجب الخطوات التالية :

أ- يتحلل البارافين بتأثير الحرارة إلى الأوليفين (بميكانيزم الجذر الحر)

$$n. C_8H_{18} \longrightarrow CH_4 + C_7H_{14}$$

ب- يتقبل الأوليفين بروتوناً من سطح المحفز الحامضي (حامض برونستد) مكوناً أيون الكربونيوم .

ج- يتفاعل أيون الكربونيوم مع جزيئة من البارافين مكوناً بارافيناً جديدًا وأيون الكربونيوم للبارافين وذلك بانتقال أيون الهيدريد [H^-] من البارافين إلى أيون الكربونيوم :

$$t - C_4H_9^+ \longrightarrow i - H_5H_{12} \longrightarrow i - C_4H_{10} + t - C_5H_{11}$$

ويفسر دور المحفز بالفرضية القائلة بأن ذرة السليكون في المحفز تؤثر على التركيب التناسقي لذرة الألمنيوم وتغيره من ثلاثة إلى أربعة فتصبح ذرة الألمنيوم أكثر ميلاً لتقبل الإلكترونات .

ويمكن توضيح طريقة تكـوين أيـون الكـاربونيوم المـستقر علـى الوجه التالي :

(أ) انتقال البروتون

$$R\text{–(Olefin)}+H_2O+\begin{bmatrix} O \\ | \\ Al–O–Si \\ | \\ O \end{bmatrix} \longrightarrow R^+ + \begin{bmatrix} & & O & & \\ & & | & & \\ -O & – & Al & – & O – Si \\ & & | & & \\ & & O & & \end{bmatrix}$$

(ب) انتقال أيون الهيدريد H^-

$$RH + \begin{bmatrix} O \\ | \\ Al–O–Si \\ | \\ O \end{bmatrix} \longrightarrow R^+ \begin{bmatrix} & & & | & \\ & & & O & \\ & & & | & \\ \ddot{H} & O – Al & – & O & – Si \\ & & & | & \\ & & & O & \\ & & & | & \end{bmatrix}^-$$

ب- المحفزات المؤكسدة :

وهي تشمل مجموعة من أكاسيد الفلزات، مثل: خامس أكسيد الفانـاديوم V_2O_5 الذي يستعمل في أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت في تحضير حامض الكبريتيك، أو المجالات الأخرى كما يلي :

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$

ويستعمل هذا المحفز في أكسدة الألكيلات الأروماتية مع عـدم وجـود الأمونيا أو مع وجودها .

$$C_6H_5 .CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5 . CHO \xrightarrow{[O]} C_6H_5 . COOH$$

ويستعمل أكسيد الموليبيديوم MoO_3 ، أو أكسيد البزموث Bi_2O_3 فـي تحضير سيانيد الأكريل من البروبيلين

$$CH_2 = CHCH_3 + NH_3 \xrightarrow[\text{الهواء}]{\text{المحفز}} CH_2 = CHCN + 3H_2O$$

ويستعمل هذا المركب في مجال صناعة البوليمر خاصة في تحـضير الأليـاف الأكريلية والمطاط النتريلي .

ج- المحفزات المختزلة :

وهي تشمل مجموعة من الفلزات، أو بعض مركباتها: مثل الكوبالت، أو النيكل، أو البلاتين، والنحاس، والفضة، والحديد، والزنك، أو أكاسيد وكبريتيدات بعض هذه العناصر ، وتستعمل هذه المجموعة من المحفزات بوجه عـام فـي عملية إضافة الماء، أو إزالة الماء من المركبات الكيميائية كما يلي :

(أ) الأمثلة على إضافة الماء :

$$CH_2 = CH_2 + H_y \xrightarrow{\text{المحفز}} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3CH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{المحفز}} CH_3.CH (OH) . CH_3$$

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{\text{المحفز}} CH_3 . CHO$$

(ب) الأمثلة على إزالة الماء من المركب الكيميائي:

$$CH_3CH_2OH \begin{cases} \xrightarrow[375^\circ C]{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O \\ \xrightarrow[300^\circ C]{Al_2O_3} CH_3 - CH_2 - O - CH_2CH_3 \end{cases}$$

وتستعمل الفلزات الفعالة، مثل: النيكل والبلايوم في عمليات الهدرجة التي تتجز عند درجات الحرارة المنخفضة نسبيًا (200°م)، وتستعمل الفلزات الأقل فعالية مثل: الفضة، والزنك، وأكاسيد الكروم في عمليات الهدرجة التي تحتاج إلى درجات حرارية عالية ، ولهذه العوامل المختزلة أهمية خاصة في عمليات تكرير النفط والغاز الطبيعي .

ويمكن مثلاً هدرجة الأوليفينات بدون عامل مساعد ، لكن تتطلب العملية درجات حرارة عالية ولكنها تسبب بعض المشكلات منها : كلفة وصعوبة الحصول على هذه الكمية الكبيرة من الحرارة من جانب ، وحدوث تفاعلات كيميائية غير مرغوب بها من جانب آخر .

لكن استعمال العامل المساعد في هذا المجال يقلل إلى درجة ملحوظة هذه المشكلات، فمثلاً يمكن استعمال الفلزات النبيلة كالبلاتين أو النيكل في هدرجة الأليفين .

$$RCH = CH_2 + H_2 \longrightarrow RCH_2 . CH_3$$

ويحدث التفاعل على سطح البلاتين، ويعتقد بأن كلا المكونين: **الأوليفين، والهيدروجين**، ويمتصان على سطح المعدن حيث تتفكك الرابطة المزدوجة من الأوليفين والرابطة الموجودة في جزيئة الهيدروجين .

ويكون سير التفاعل بالشكل التالي :

$$\underset{\text{المعدن}}{M} + H_2 \rightarrow M\begin{matrix} / H \\ \backslash H \end{matrix}$$

$$H + RCH = CH_2 \rightarrow H \quad \begin{matrix} H \quad\quad H \\ \backslash \quad / \\ M \\ H_2C \stackrel{\uparrow}{=} CHR \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R \\ H \quad CH_2 \end{matrix}$$

$$M + CH_3 . CH_2 . R \longleftarrow M - CH_2$$

ويمكن توضيح هدرجة الأثيلين باستعمال النيكل كعامل مساعد ، حيث تتجذب مكونات التفاعل (الهيدروجين والأثيلين) انجذابًا ضعيفًا بواسطة قوى (فاندرفالز)، أو انجذابًا قويًّا بواسطة روابط كيميائية؛ فالإلكترونات الروابط الزوجية أو الثلاثية الضعيفة تشترك في تكوين روابط بين الكربون والمعدن .

ويتحد الهيدروجين بسطح المعدن مكونًا روابط بين الهيدروجين والمعدن. تكون هذه الروابط الجديدة أكثر فعالية من الروابط القديمة مما يسهل ارتباط الهيدروجين بالكربون في الأثيلين (أي الأوليفينات، أو الأستيلينات) وتكوين مركب مهدرج .

ونتيجة لهدرجة المركب يقل التجاذب بين هذا المركب وسطح المعدن، ويمكن إزاحته بسهولة بواسطة جزيئة غير مشبعة (جزيئة الأثيلين) والتي تكون قوة التجاذب بينها وبين المعدن أقوى .

* * *

"الأسئلة"

1- اكتب مذكرات واضحة عن كل مما يأتي :

أ- الطاقة الحرارية المباشرة.

ب- الطاقة الكهربائية .

ج- الطاقة الميكانيكية.

د- الطاقة الضوئية .

هـ- الطاقة الحيوية.

و- الطاقة الإشعاعية.

2- وضح بالمعادلات علاقة التفاعل الكيميائي بالحركية الحرارية تكنولوجيًّا .

3- اذكر طرق سير التفاعلات الكيميائية الصناعية .

4- اشرح شرحًا وافيًا طرق مزج المواد المتفاعلة في المفاعلات .

5- تكلم عن سريان السائل وأنواعه وطرق قياسه . مستخدمًا في إجابتك الرسم ما أمكن .

6- تكلم عن العلاقة بين الطاقة الحرة وسير التفاعل، سواء في غياب، أو حضور العامل المساعد ، مع الرسم .

7- وضح كيف يمكن تحضير المحفزات واذكر مميزات المحفز وأنواع المحضرات .

8- اذكر الطريقة الفيزيائية والكيميائية المستخدمة في الامتزاز .

* * *

المصطلحات العلمية

automatic control	السيطرة الذاتية
Adsorption	الامتزاز
Absorption	الامتصاص
Additives	المضافات
Anionic	أنايونية (أيونية سالبة)
Advertisement	الدعية والإعلان
Accommodation	الاسكان
Addition polymerisation	بلمرة الإضافة
Alginate	ألياف الألجينات
Annealing	المجنسة أو التكييف الهيكلي (التلدين)
Anodic inhibitors	المانعات الأنودية
Anodising coatings	تغطيات التحويل الأنودي
Asphaltic base	أسفلتي القاعدة
Aromatic base	أروماتي القاعدة
Activation energy	طاقة التنشيط
Addition reaction	تفاعل إضافة
Alklation	ألكلة
Aerobic	هوائي
Anaerobic	لا هوائي
Antioxidant	مانعات الاكسدة

Acetylation	أستله
Acidolysis	التحلل الحامضي
Alcoholysis	التحلل الكحولي
Aldol condensation	تكاثف الدول
Ammonolysis	التحلل الأموني
Auxo chronies	مجاميع مساعدة للون
Azo dyes	أصباغ الأزو
Acidification	تحميض
Alkalisation	تقلية (جعلها قلوية)
Araban	أريان
Alpha cellulose	الفاسليلوز
Antifeeding	مركبات مضادة للطعام
Acid rain	الأمطار الحامضية
Algae	الفطر
Biomass	الكتل الحيوية
Bitumen	قير
Breaking	التكسير
Back bitting	انتقال السلسلة
Batch operation	طريقة الوجبة (الأنظمة المتقطعة)
Bleaching	القصر (إزالة الألوان)
Builders	المواد البانية (المنشطات)
Biological oxadation	أكسدة بايولوجية

Bioloyical system	أنظمة بايولوجية
Biological oxygen demand	الاحتياج البايولوجي للأوكسجين
Biodeg radable	قابلية للتحلل بايولوجيًا
Biosynthcsis	التحضير الحيوي
Bent washer	غسالة البنجر
Basic azo dyes	أصباغ أزو القاعدية
Beet sygar	البنجر السكري
Brix	بريكس (النسبة المئوية الوزنية)
Beta cellulose	بيتا سليلوز
Biological control	السيطرة الحيوية (المكافحة)
Coated fertilizers	الأسمدة المغلفة
Chlorinated	مكلورة
Chelating agent	عوامل مخلبية
Concentration cells	خلايا التركيز
Concentretion polrization	استقطاب التركيز
Crevice corrosion	تآكل الفجوة
Copolymer	بولمر مساعد
Chloronation	كلورية
Coagulator	مخثرات
Coagulants	المخثرات
Coagulation	التخثير
Cochineal	القرمز

Chromophores	كروموفوية
Color bearing groups	مجموعات حاملة للون
Counter current	تيار معاكس
Chamber process	طريقة الغرف الرصاصية
Contact process	طريقة التماس
Clinkar	الكلنكر
Cament rock	صخور السمنت
Caseins	بروتينات الكازايين
Chromophoric groups	مجاميع كروموفورية
Colloids	غرويات
Catalysis	محفز
Catalyced process	عملية محفزة
Condensation reaction	تفاعل تكثيف
Composition	مكونات
Corrosive materials	المواد المسببة للتآكل
Coal	الفحم الحجري
Carbony lation	إضافة أول أكسيد الكاربون
Cathodic inhiditors	مانعات كاثودية
Ceramic coatings	التغطيات السيراميكية
Counter ions	الأيونات المقابلة
Crsslinking	متشابكة
Cocatalyst	محفز مشارك

Curing	التقسية
Condensationpolymerizution	بلمرة التكثيف
Contieous operation	الطريقة المستمرة
Continuous automatic operation	الأنظمة المستمرة الأتوماتكية
Capital cost	كلفة رأس المال
Caustic	المادة القلوية
Crystallisation	البلورة
Conjuted system	سلسلة اقترانية
Coupling	التزاوج
Colour bases	قواعد اللون
Crystal violet	البنفسج البلوري
Cane sugar	القصب السكري
Cellulose	السليلوز
Cossetes	أغماد (كوسيت / شرائح)
Caronation	كربنة (امراد CO_2)
Centrifuge	جهاز طارد عن المركز
Computer	الحاسوب (الكومبيوتر)
Conversion	التحويل
Diffusion	الانتشار
Distillation	التقطير
Detergent	منظف
Desilieation	إزالة السليكا

Dichloramine	أمين ثنائي الكلور
Domestic waste water	مياه منزلية معدومة
Development	تطوير
Dyes	أصباغ
Definition	تعريف
Double stages	ثنائي المرحلة
Depolarisation	إزلة الاستقطاب
Deaeration	إزالة الهواء
Diatomaseous earth	التراب الدياتومي
Dry process	الطريقة الجافة
Digestion	هضم
Disifectant	كياوبات قاتلة للكائنات الدقيقة
Differential thermal analysis	التحليل الحراري التفاضلي
Degrce of polymerisation	درجة البلمرة
Dyability	قلبلة الاصطباغ
Durability	قابلية التحمل
Digester	هاضمة
Drop corrosion	تآكل القطرة
Decomposition voltage	جهد التحلل
Diserse dyes	الأصباغ المنتشرة
Di – azo	ثنائية الأزو
Direct azo dyes	أصباغ أزو مباشر

Direet dyes	الأصباغ المباشرة
Developed dyes	الأصباغ المظهرة
Energy type	الطاقة المستخدمة
Eutrophication	النمو غير الطبيعي (الإخصاب)
Emusifying	استحلاب
Efficiency	الكفاءة
Enviroment	بيئة
Evaporation	التبخر
Extraction	الاستخلاص
Economics	اقتصاد
Emulsion	مستحلب
Errsion	تآكل فيزياوي
Endothermic	ماص للحرارة
Exothermic	باعث للحرارة
Elector chemical theory	النظرية الكهروكيميائية
Elemental analysis	التحليل العنصري
Elastomer	مطاطيات
Emulsifying	عامل استحلاب
Electrolytic cells	الخلايا الالكتروليتية
Erosion corrosion	تآكل التعرية
Free energy	الطاقة الحرة
Fitteration	ترشيح

Factor affecting	العوامل المؤثرة
Free radical	جذر حر
Flax	كتان
Fibro	ألياف الفايبرو
Fortisan	ألياف فورتسان
Fusion	الصهر الاندماجي
Fining	التهذيب
Fuel oil	زيوت الوقود
Fractional distillation	التقطير التجزيئي
Fragrances	عطر، شذى ، عبير، أريج
Feeding	التغذية (التلقيم)
Fungicide	كيمياويًا تقاتلة للعفن (الفطريات)
Foam	رغوة
Fertilizer	أسمدة
Fog	ضباب
Furfural	حلقة الفورفورال الخماسية
Glass fibre	ألياف الزجاج
Gasoline	كازولين (وقود سيارات)
Gamacellulose	كاما سليلوز
Gypsy moths	أنثى البرغوث
Galvanic cells	الخلايا الكلفانية
Gas polarization	استقطاب الغاز

Galvanic corrosion	**التآكل الكلفاني**
Galactose	**كالأكتوز**
Galactan	**كالأكتان**
Hydration	**تميؤ**
Hydrolysis	**التحلل المائي**
Hydrophilic	**ميال إلى الماء (محبة للماء)**
Hydrophobic	**ميال عن الماء (كارهة للماء)**
Heatexchangrers	**المبادلات الحرارية**
Hemp	**ألياف القنب**
Halflife	**نصف العمر**
Heterogenous	**غير متجانسة**
Homogenous	**متجانسة**
Hydroformylation	**إضافة الفورمالديهايد**
Hydrolysisofester	**التحلل المائي للأستر العسرة**
Homopolymer	**بوليمر متجانس**
Heteropolymer	**بوليمر غير متجانس**
Halogenation	**هلجنة**
Holocellulose	**هولو سليلوز (جميع السليلوز)**
Hemicellulose	**هيميسليلوز (نبتوز)**
Herbicides	**مبيدات الأعشاب**
Industrial	**صناعية**
Insurance	**تأمين**

Industrialwastewater	المياه الصناعية المعدومة
Initiationstep	مرحلة البدء
Initiators	بأدي (مبتدئات التفاعل)
Indigo	النيلة (الصبغة الزرقاء)
Inorganictheory	النظرية اللاعضوية
Intermediaterefinaries	المصافي المتوسطة
Isomerisation	الازمرة (الايزوميرية)
Lndirectattack	التآكل غير المباشر
Inhibitor	مانعات
Insecticide	مبيدات (كيمياويات قاتلة) للحشرات
Invertsugar	السكر المعكوس (النقلب)
Ionicexchanger	المبادلات الايونية
Invertase	أنزيم الانقلاب
Jute	الجوت
Juvenil	صبا
Kenaf	ألياف التيل
Kiln	فرن
Kestose	الكيستوز
Limestone	حجر اللايم (الكلس)
Labourcost	الأيدي العاملة
Lime-sodaprocess	الصودا ـعملية الجير
Lewisacld	حوامض لويس

Livingpolymers	البوليمرات الحية
Lurax	شعيرات لوريكس
Lacquers	الدهانات
Lubricantoil	زيت التزييت
Lightmaphtha	النفثا الخفيفة
Lactose	سكر الحليب (لاكتوز)
Linsead	زيت الكتان
Liming	الترويق
Lime	الجير الحي
Lignin	لكنين
Leathaldose	الجرعة المميتة
Metabolism	أيوض
Mechanism	ميكانيكية
Methods	طرائق
Monochloroamine	أمين أحادي الكلور
Monomers	المونيمرات
Microgiologicalcorrosion	التأكل الميكروبيولوجي
Modificationofthyenviroment	تعديل البيئة
Metalliccoatings	التغطيات الفلزية
Market-orientedrefinaries	مصافي الأسواق
Mixedbase	مشترك القاعدة
Molas	عسل السكر أو الدبس (المولاس)

Micelles	مايسلات (عناقيد)
Moleauarsieve	الغربال الجزئي
Macromolecules	الجزئيات الكبيرة (بولمر)
Madder	الفوه
Mauvine	صبغة الموفين
Melanodine	ميلانودين
Mono-azo	أحادي الازو
Mordantdyes	الأصباغ المثبتة
Marc	الكسبة (التلف)
Microscopic galvanic cells	خلايا كلفانية مجهرية
Non-lonic	لا أيونية
Non-biodegradable	لا تتحلل بايولوجيًا
Number	عدد
Nucleophile	باحث عن النواة
Natruralrubber	مطاط طبيعي
Nettle	ألياف النتل
Naphthenisbase	نفثيني القاعدة
Nitrolime	النيترولايم (النتروجين الجيري)
Oxidability	قابلية الأكسدة
Ores	خامات
Oranincinhibitors	المانعات العضوية
Orgin	أصل

Organic theory	**النظرية العضوية**
Osmosis	**التنافذ**
Oleum	**الداخن**
Optical activity	**الفاعلية الضوئية**
Organic coating	**تغطيات العضوية**
Pressing	**العصر**
Protective materials	**مواد مانعة الأكسدة**
Process	**عملية**
Principle	**أسس**
Purification	**تنقية**
Pressure	**الضغط**
Physical state	**الحالة الفيزياوية**
Pilot plants	**الوحدات الصناعية التجريبية**
Plautlocation	**موقع المصنع**
Polymers	**الجزيئات الكبيرة (البوليمرات تشمل: البلاستك، والألياف، والمطاط)**
Polymerisation	**بلمرة**
Propagation step	**مرحلة التكاثر أو النمو**
Petrochemical	**بارافيني القاعدة**
Paraffinic base	**أسفلت التبليط**
Paving tar	**مستقطب**
Polar	**العطور**

Perfume	أسمنت بورتلاند
Portland cement	لب (عجينة) الورق
Pulp	تلوث
Pollution	الاستقطاب
Polarization	مبيدات
Pums or syringes	مضخات أو حاقنات
Quinonoid structures	تركيبات كوينونودية
Regulators	منظمات
Reaction	تفاعل
Reactants	المواد المتفاعلة
Resources	مصادر
Raw materials	المواد الخام والأولية
Research	بحث
Reins	راتنجات
Resoles	الريزولات
Retting	التعطين (النقع)
Renet	إنزيم الرنين
Refractive index	معامل الأنكساد
Rickettsiae	الركتسات
Raffinose	الرافينوز
Rock - catcher	ماسكات الحجارة
Reactive dyes	الأصباغ الفعالة

Reversible cells	الخلايا العكسية
Repeating unit	الوحدة المتكررة
Ramie	ألياف الرامي
Royal purple	الجمرة الملكية
Soap	الصابون
Saponification	عملية الصوبنة
Salting out	الإزاحة الملحية
Setting	عملية التركيد
Sudsregulators	منظمات الرغوة
Semipolar	شبه مستقطب
Sulphonation	السلفنة
Sulphation	السلفه (الكبرته)
Sulrry	السلري (الرداغ)
Sewage	فضلات المياه
Steps	خطوات
Separation	فصل
Storage	خزن
Silicate-scales	ترسبات السلكات
Silicici acid	حامض السيليسيك
Synthetic rubber	مطاط صناعي
Scotching	التنفيض
Sunn	ألياف القنب الهندي

Silk	حرير طبيعي
Shredding	يعزم
Sand	رمل
Salt cake	ملح الكيك
Shaping or forming	التشكيل
Surface conversion coatings	تغطيات تحويل السطح
Sacrifical anodic	الأنودات المضحية
Scrap iron	حديد خردة
Source oriented refineries	مصافي مصادر الإنتاج
Simple distillation	التقطير البسيط
Selectivity	انتقائية
Soft bases	قواعد ناعمة
Suspension	معلق
Smoke	دخان (ضباب)
Solubility	قابلية الذوبان
Sterilisaton	التعقيم
Sulphate pulp	عجينة الكبريتات
Sulphite pulp	عجينة الكبريتيت
Surface tension	الشد السطحي
Standard electrod potential	الجهد الكهربائي القياسي
Saponin	السابونين
Sedimentation	التركيد

Sulfitation	المعالجة بثاني أكسيد الكبريت
Saccharimeter	مقياس السكر
Swelling	الانتفاخ
Semichemical	نصف كيمياوية
Sex attractants	الجاذبات الجنسية
Soil corrosion	تآكل في التربة
Smog	الدخان الضبابي
Specific volume	الحجم النوعي
Stray currents	التيارات الشاردة
Stress corrosion	التآكل الإجهادي
Sulphur dyes	أصباغ الكبريت
Sulphur black	أسود الكبريت
Temperature	حرارة
Transport	النقل
Termination step	مرحلة الانتهاء
Trichloroacctic acid	حامض الخليك المكلور
Tans esterification	أسترة ترانس
Thermo setting	متصلبة حراريًا
Thermo plastic	بلاستيك مطاوع للحرارة
Textile	أنسجة
Tussah	حرير توساه
Tank furnace	الأفران الحوضية

Treatment	**معالجة**
Tyrian purple	**القرمز الصوري**
Turkey red	**الحمرة التركية**
Tyreosin	**تيروسين**
Trash - catcher	**ماسكات الأوراق**
Trash-azo	**ثلاثية الأزو**
Thermal pullotion	**التلوث الحراري**
Unit process	**وحدات العمليات الكيمياوية**
Unit operations	**وحدات العمليات الفيزياوية**
Viny	**فاينيل**
Vulcanisation	**فلكنة (نقشية)**
Vitreous enamel coatigs	**تغطيات الميناء الخارجي**
Vacuum distillation	**تقطير تحت ضغط مخلخل**
Vander weals forces	**قوي فاندرفالز**
Vat dyes	**أصباغ الأحواض**
Water softening	**تيسير الماء**
Water treatment	**معالجة المياة**
Wet process	**الطريقة الجافة**
Whey	**الشرش**
Woad	**نبات الوسمة**
Wettability	**القابلة على الابتلال**
Xanthation	**زنثته**

Yeasts	خمائر
Yields	الحاصل (الناتج)
Zwitterionic	هجين (ثنائية التأين)

* * *

الملاحـق

أسماء بعض الأحماض الدسمة مع درجات الغليان والانصهار ومكان وجودها

اسم الحمض	الصيغة	درجة الانصهار	درجة الغليان	مكان الوجود
حمض البوتريك (الزبدة)	$CH_3-(CH_2)_5-COOH$	4.7-	163.5	زيت جوز الهند – زبدة البقر
حمض الكابريليك	$CH_3-(CH_2)_6-COOH$	16.2	237.5	زبدة البقر والماعز ويت جوز الهند
حمض اللوريك	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	48	225	زيت الغاز – زيت جوز الهند
حمض البالميتيك	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	63	273	زيت نوي النخيل ومعظم الزيوت
حمض الستياريك	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	70	291	معظم الزيوت
حمض الأولينيك	$CH-(CH_2)_7-CH_3$ $\Vert$ $CH-(CH_2)_7-COOH$	14	286	زيت الزيتون
حمض أريسيولينيك	OH (on the second CH) $CH-CH_2-CH-(CH_2)_5-CH_3$ $\Vert$ $CH-(CH_2)_7-COOH$	5	226	زيت الخروع

تابع : أسماء بعض الأحماض الدسمة مع درجات الغليان والانصهار ومكان وجودها

اسم الحمض	الصيغة	درجة الانصهار	درجة الغليان	مكان الوجود
حمض اللينولينيك	$CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_3$ ‖ $CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$	-14	226	زيت فول الصويا
حمض الأراشيدك	$CH_3 - (CH_2)_{18} - COOH$	77	328	زيت القنب
حمض السيروتيك	$CH_3 - (CH_2)_{24} - COOH$	-	-	زيت فول الصويا
حمض اللينولينيك	$CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_4 - CH_3$ ‖ $CH - (CH_2)_7 - COOH$	9.5-	230	زيت الكتان وفول الصويا

النسب المئوية للأحماض الدهنية في بعض الدهون والزيوت

اسم الحمض	دهن الزبد	دهن الخنزير	دهن البقر	زيت جوز الهند	زيت فول السوداني	زيت بذر القطن	زيت فول الصويا	زيت اللفت	زيت الزيتون	زيت النخيل	زيت الخروع	زيت الكتان	زيت الذرة
حمض الميريستيك	17.7	0.7	2.7	18	-	0.5	0.1	-	1.2	1.5	2.4	0.2	-
حمض البالميتيك	16	25.2	27	9	8.3	21.9	9.8	2	15.6	42.9	-	5.4	7.8
حمض ستياريك	3.7	12.8	23.9	1	3.1	1.9	2.4	-	2	2.7	-	3.5	3.5
حمض أراشيديك	-	-	0.8	-	2.4	0.1	0.9	0.5	-	-	-	0.6	0.4
حمض الأولييك	48	54.2	40.6	7.6	56	30.7	28.9	15	64.6	-	7.4	19	46.3
حمض اللينولينيك	-	7.1	1.8	1.6	26	44.9	50.7	16	15	39.8	3.1	24	41.8
حمض بينهك	-	-	-	-	3.1	-	-	1.5	-	11.3	-	-	-
حمض اللينولينيك	-	-	-	-	-	-	6.5	7	-	-	-	47	-
حمض لوريك	5	-	-	46.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
حمض كابريك	1.3	-	-	6.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
أحماض متنوعة	0.4	-	-	-	1.1	-	0.5	3.5	1.6	-	-	-	-

بعض معامل التحويل المهمة

لتحويل	إلى	يضرب في
كيلو جرام	باوند	2.02
باوند	كيلوجرام	0.454
لتر	جالون	0.22
جالون	لتر	4.55
سنتيمتر	أنجستروم	10^8
سنتيمتر	قدم	0.033
قدم	سنتيمتر	30.48
سعر	ب . ت . يو	3.97×10^{-3}
سعر	جول	4.185
جول	ب . ت . يو	9.48×10^{-4}
ثيرم	ب . ت . يو	10^5
جول	كيلو وات ـ ساعة	2.78×10^{-7}
وات	ب . ت . يو / ساعة	3.413
وات	حصان ـ ساعة	0.00134

المراجع

1- ((**الكيمياء الصناعية – الأسس التكنولوجية**))

هلموت ستايف – ترجمة م. محمد اسماعيل عبد اللطيف – دار الأهــرام – القاهرة 1996 .

2- ((**العمليات الصناعية الكيميائية**))

نورس شريف – ماجروهيل – 2001 .

3- ((**الكيمياء الصناعية – الصناعات النتروجينية والفوسفورية**))

د.عزيز أمين – جامعة بغداد 1992 .

4- ((**مبادئ الكيمياء الصناعية**))

كريس كلاوسن – كاي مانسون – ترجمـــة د. عزيـــز أمـــين – جامعـــة بغداد – 1995 .

5- ((**أسس الكيمياء الصناعية**))

أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة 2005 .

6- ((**المدخل الي الكيمياء العضوية الصناعية**))

بتروايزمان – ترجمة د.صلاح يحياوي وآخرون 1999 .

7- ((**الكيمياء في الهندسة**))

لويدموزو – برنتس هول – نيوجيرس 1995 .

8- ((**كيمياء المهندسين**))

كارنميل . ترجمة د. عزيز أمين ، د. ثروت صالح – جامعة بغداد 1998.

9- ((**الكيمياء الصناعية**))

د . لوركيس عبد آل آدم – جامعة البصرة 1996 .

10- ((**الصناعات الكيميائية التجارية**))

م. عبد الكريم درويش – دار المعرفة – دمشق 1994 .

11- ((**أسرار صناعة العطور**))

كيميائي محمد اسماعيل عمر – دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع – القاهرة – مصر 2003 .

12- ((**تكنولوجيا تصنيع المطاط**))

كيميائي محمد اسماعيل عمر – دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع – القاهرة – مصر 2003 .

13 ((**كيمياء البوليمرات**))

أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة 2005 .

* * *

المحتويات

الموضوع	الصفحة
• الإهداء	4
• المقدمة	7
الباب الأول : أهمية الصناعات الكيميائية	11
1- مميزات الصناعات الكيميائية	11
- المنافسة	11
- التقنية	12
- البحث والتطوير	12
- متطلبات رأس المال	13
- الأيدي العاملة	14
- التكامل	14
2- المفاهيم الأساسية في الصناعات الكيميائية	15
(1) عمليات التحول الكيميائي	16
(2) عمليات التشغيل الفيزيائية	16
- التحول والكفاءة والحصيلة	17
أولاً : التحول الكيميائي	17
ثانياً : الحصيلة	17
- مقارنة بين الكيمياء النظرية والكيمياء الصناعية	19
- تقييم التفاعلات الكيميائية	22
- التقييم الاقتصادي	23
- التقييم التقني	23
- أنواع الصناعات الكيميائية	29

الموضـــــــــوع	الصفحة

1- الصناعات الكيميائية اللاعضوية 30
2- الصناعات البتروكيميائية 30
3- صناعة المركبات العضوية 30
4- صناعة المنتجات الكيميائية 30
5- صناعة المنتجات البلاستيكية 30
6- صناعة المنتجات الكيميائية التقنية 30
7- صناعة الألياف الكيميائية 31
8- صناعة المطاط والأسبست 31
9- صناعة المنتجات الصيدلية والعقاقير الطبية 31
- الأسئـــــلة 32
البـــاب الثاني : العمليات الفيزيائية في الصناعات الكيميائية 33
- العمليات الفيزيائية في الصناعات الكيميائية 33
- العمليات الفيزيائية الميكانيكية 34
1- عمليات النقل 34
2- التقطيـــــع 34
- التقطيـــــع العمودي 34
- التقطيـــــع الأفقي 34
- التقطيع بتأثير الدفع المركزي 35
- طريقة زيلين 36
- الطريقة السويدية 36
3- عمليات التكسير والسحق 37
- الفصل بالمنخل (الغربال) 40
- العوامل المؤثرة على عملية الغربلة 41
- الفرز بالهواء 42
- الفصل الرطب 43
- جهاز فصل مائي دوار 44

الموضـــــــوع **الصفحة**

– فصل المواد الصلبة في المجال الكهربائي 45
– فصل المواد الصلبة في المجال المغناطيسي 45
– عمليـــة التركيـــد 46
– عملية التعويم 47
– مواد التجميع السالبة 48
– مواد التجميع الموجبة 48
– الفصل بواسطة قوة الدفع المركزي 49
– عملية الترشيح 52
أولاً : المرشـــح الضاغـــط 54
– المرشح الإطاري 54
– المرشح الغرفي 54
ثانياً : المرشح الدوار 55
– الأسئلـــــة 58
البـــاب الثالث : صناعــــــة السكـــــر 59
– مقدمـــــة 59
– قصب السكر 59
– البنجر السكري 59
– السكــــروز 60
– صناعة السكر من البنجر 60
أولاً : نقل البنجر وتقطيعه 60
ثانياً : استخلاص السكر من البنجر بالتنافذ 62
ثالثاً : تنقية العصير 63
– عمليات التنقية الإضافية 66
رابعاً : التبخير والتسخين 66

الموضـــــــــوع	الصفحة
خامساً : التبلـــــور	66
– صناعـــة السكـــر من قصـــب السكـــر.........................	67
– تصفيـــــة السكـــــر الخـــــام..................................	68
– أنواع أخرى من السكر	69
– النشا والنواتج التي لها علاقة به	69
– صناعة النشا والديكسترين والديكستروز من الذرة..............	70
– المــــولاس...	71
– استخلاص السكر من المولاس..................................	71
– طريقـــــة السكــــرات...	71
أ- طريقة الكلس (أو طريقة ستيفن)	71
ب- طريقة السترونتيوم	72
ج - طريقة الباريوم (طريقة باريت)	72
– الأسئـــلة	74
البـــاب الرابع : صناعـــــة الألبــــان........................	75
– مقدمـــــة	75
– الحليـــــب	75
– الحليـــب ومكوناتـــــه	76
1- الدهـــــون..	77
2- بروتينات الحليب	78
أ- بروتينات الكازابين (الكازابينات)	78
ب- بروتينات الشرش...	80
3- المركبات النتروجينية غير البروتينية	81
4- سكـــر الحليـــب (اللاكتوز)	81
– صناعـــة سكـــر الحليـــب.....................................	81

الموضـــــــــوع	الصفحة
5- أمـــــلاح الحليـــــب	83
6- الفيتامينـــــــــات	84
7- الأنزيمــــــــات..................................	84
- الخواص الفيزيوكيميائية للحليب..................................	85
- التفاعل الكيميائي للحليب..................................	86
- درجة تجمد الحليب ودرجة غليانه والحرارة النوعية	87
- لزوجـــــة الحليـــــب..................................	87
- معامـــــل الانكســـــار	88
- الأحياء المجهرية في الحليب وتطهيره	88
1- المجموعات البايوكيميائية..................................	89
2- الأحياء المنتجة للغازات	89
3- الحليب اللزج (الخيطي)	89
4- التحلل البروتيني والتجبن الحلو	89
5- تحلل الدهون	89
- الصفات الميكروبيولوجية لمنتجات الحليب	90
1- المثلجات اللبنية	90
2- الزبـــــد..................................	90
3- الجبـــــن	90
- إعداد الحليب من المزروعة واستلام الحليب	90
- إعداد الحليب ومعاملته في معمل الألبان	91
- فـــــراز القشطـــــة	92
- الحليـــــب المجنـــــس	92
- المعاملات الحرارية للحليب..................................	92
1- البستـــــرة..................................	92

الموضـــــــــوع	الصفحة
2- تعقيم الحليب	92
- فرز الحليب وصناعة القشطة	93
- طـــرق فـــرز الحليـــب	93
- صنـــــاعة الزبـــد	94
- صناعـــة المثلجـــات اللبنيـــة	94
- صناعـــة الجبـــن	94
- صناعـــة متخمـــرات الحليب	97
- طريقـــة صناعـــة اللبـــن	97
- الأسئـــلة	98
البـاب الخامس : الصناعـــات الغذائيـــة الحديثـــة	99
- مقدمـــــة	99
1- الحليب الصناعي	100
2- البروتينات النسيجية	100
3- منتجات الألبان الصلبة	102
4- الصناعات التخميرية	102
5- الخمـــــائر	103
6- صناعـــة البروتيـــن وحيـــد الخليـــة	105
- مراحل صناعة البروتين	105
7- صناعـــة خميـــرة الخبـــز	106
8- صناعة الغذاء الحيواني عالي البروتين	107
9- استعمالات أخرى صناعية للمولاس	107
- بواسطة الخميرة	107
- بواسطة البكتريا	107
- بواسطة التخمر الهوائي	108

الموضـــــــــوع	الصفحة
أ- التخمر مع البكتريا	108
ب- التخمر مع الفطريات	108
- الأسئلـــــة	110
البـــاب السادس : صناعـــــة الصابـــون	111
- مقدمـــــة	111
- التصـــــبن	112
- المرحلة الأولى	113
- المرحلة الثانية	113
- المرحلة الثالثة	113
- سرعة تصبن الجليسريدات الثلاثية	115
- آلية عمل الصابون من حيث هو منظف	116
- المواد الأولية اللازمة لصناعة الصابون	116
أولاً : المواد والأحماض الدهنية	116
أ- الشحوم والدهون الحيوانية	117
ب- الزيوت النباتية	118
ج - نواتج تكرير الزيوت	118
د- الزيوت البحرية	118
ثانيـــاً : المواد القلوية	118
ثالثـــاً : المواد المضافة	119
- صناعة الصابون وفق الطريقة غير المستمرة	119
1- التصبـــن	119
2- فصل الصابـــون	120
3- تنقيـــة الصابـــون	120
4- تفريغ الصابون وإضافة المواد المرغوب بها	121

الموضـــــــــوع	الصفحة
5- تجفيف الصابون	121
– صناعـــة الصابـــون بالطريقـــة المستمـــرة	122
– صناعــــة الصابـــون بالطريقــة البـــادرة................	122
– صناعة بعض الأنواع الأخرى من الصابون	123
أولاً : صناعة صابون الزينة (التواليت)	123
ثانياً : صناعة الصابون السائل	124
ثالثاً : صناعة صابون الحلاقة	124
رابعاً : صناعة الصابون الطبي...............................	124
– الأسئلـــــة	125
البـــاب السابع : صناعــــة المنظفـــات الصناعيـــــة	127
– مقدمـــــــة	127
– المواد الفعالة سطحيًّا..	128
أ- المواد ذات الشحنة الأيونية الموجبة	128
ب- المواد ذات الشحنة الأيونية السالبة	130
– صناعة الدوديسيل بنزن سلفونات	130
– تحضير سلسلة الدوديكان	130
– ألكلة البنزول بسلسلة الدوديكان	130
– مرحلـــــة السلفنــــة...	132
– مرحلة التعديل..	133
– مرحلة التجفيف..	133
– صناعـــــة سلفونــــات الألكيــــل..............................	134
– صناعــــة سلفــو أسيتــــات	134
– صناعة سلفات الألكيل	135
ج- المواد (المنظفات) غير الأمونية..................................	136

الموضـــــــوع	الصفحة

- ألكيل – بولي أثيلين جليكول 136
- بولي أكسي أثيلين ألكيل أمين 137
- المذيبات العضوية 137
- المبيضات الصباغية 137
- صناعـــة محضـــرات الغسيــل 138
- المواد المقوية 138

أ- بيروفوسفات الصوديوم ($Na_2P_2O_7$) 138

ب- تري بولي فوسفات الصوديوم ($Na_5P_3O_{10}$) 139

- المواد المانعة لإعادة ترسب الأوساخ علي الألبسة 139
- المواد المانعة للصدأ 139
- منظمات الإرغاء 140
- المواد المبيضة 140
- المبيضات الصباغية 140
- المواد المعطرة 141
- المواد الطبية 141
- صناعة الشامبو 141
- الأسئلـــة 143

البـــاب الثامـــن : صناعـــة الروائـــح العطريـــة 145

- مقدمـــة 145
- خواص الزيوت العطرية 146
- مصادر الزيوت العطرية 146

أولاً : الزيوت العطرية ذات المنشأ الحيواني 146

أ- المســـك 147

ب- العنبـــر 147

الموضـــــــــوع	الصفحة
ج - الكاستور	147
ثانيًا : الزيوت العطرية ذات المنشأ النباتي	148
أ- زيت النعناع	148
ب- زيت الياسمين	149
ج - زيت الورد	149
د- زيت البنفسج	150
هـ- زيت الليمون	150
و- زيت الكافور	151
ثالثًا : الزيوت العطرية ذات المنشأ الصناعي	151
أ- أحاديات التربين المفتوحة اللا حلقية	152
ب- أحاديات التربين أحادية الحلقة	152
ج - أحاديات التربين ثنائية الحلقة	153
د- سيسكوتيربينات	153
- طرق استخلاص الزيوت العطرية من النباتات	154
1- طريقة التقطير بالبخار	154
2- طريقة الامتصاص	154
3- طريقة الاستخلاص بالمذيبات	155
4- طريقة العصر	156
- صناعة الروائح العطرية	156
أ- الزيوت العطرية	157
ب- المذيبات	157
ج - المـــــاء	158
د- المثبتـــــات	158

الموضـــــــــوع	الصفحة

- المثبتات النباتية.. 158
- المثبتات الحيوانية 159
- المثبتات الاصطناعية... 159

هـ - المـــواد الملونـــــة 159

- صناعـــة مـــاء الكولونيـــا 160
- صناعـــة روائـــح اللوسيـــون.. 160
- صناعـــة روائـــح الأكستريـــه 161
- الأسئلـــة 163

البـــاب التاســع : صناعـــة الدهـــون والزيـــوت 165

- مقدمـــة 165
- جليسريدات بسيطة 166
- جليسريدات مختلطة 166
- الخواص العامة للزيوت والدهون 167
- التركيب الكيميائي للمواد الدسمة 168

(أ) الأحمـــاض المشبعـــة 168
(ب) الأحمـــاض غير المشبعـــة.. 169
(ج) الفوسفاتيـــدات... 169
(د) الشمـــوع 170

- السبيرماسيتي... 170
- اللانولين 171

(هـ) الستيـــرولات 171
(و) المـــواد الصباغيـــة.. 172

- الخـــواص الكيميائيـــة للمـــواد الدهنيـــة 172

(أ) تأثير الهواء والأكسجين.. 172

أولاً : أكسدة الزيوت الجافة.. 173

الموضـــــــــوع	الصفحة
ثانيًا : أكسدة المواد الدسمة العادية	173
(ب) تأثير الهيدروجين..................................	173
(ج) تأثير الحـــرارة.....................................	174
(د) تأثير القلويات (التصبن)	174
(هـ) تأثير الكحولات	174
(و) تأثير الكبريت...	175
– استخـــلاص الزيـــوت النباتيـــة	175
(أ) إنتاج زيت بذر القطن بالعصر والاستخلاص بالمذيبات	176
(ب) تحضير زيت الزيتون	178
– عمليـــات التنقيـــة والمعالجـــات اللاحقـــة.............	180
أ- التكرير (التنقية القلوية)	180
ب- إعـــادة التكريـــر......................................	181
ج- التبييـــض	182
د- إزالة الرائحـــة	182
هـ- الهدرجـــــة..	183
– التزنـــــخ...	186
– أنـــواع التزنـــخ..	186
– التزنـــخ التحللـــي..	186
– التزنخ التأكسدي..	187
– العوامل التي تقلل من حدوث التزنخ	188
– استخـــلاص الزيـــوت البحريـــة	188
– مواصفات الزيوت المهدرجة والمرجرين	189
– مجـــالات استخـــدام المـــواد الدهنيـــة	190
– الأسئلـــــة	191

الموضـــــــــوع	الصفحة
البـــاب العاشـــــر : صناعـــــة الأحمـــاض الدهنيـــــة	193
– مقدمــــــة	193
– إنتاج الأحماض الدهنية من التحلل المائي للمواد الدهنية	193
– التحلل المائي الحامضي	195
– التحلل المائي القلوي..	195
– التحلل المائي المستمر	196
– تنقيـــــة المــــواد الدهنيـــــة	197
– صناعة الأحماض الدهنية من أكسدة البرافينات...........	198
– تفاعلات أكسدة البرافينات والحصول على الأحماض الدهنية	198
– الاستعمالات الصناعية للأحماض الدهنية.............................	200
– صناعــــة الجليسريـــــن..................................	201
– طرق الحصول على الجليسرين..................................	201
أ- الحصول على الجليسرين من التحلل المائي للمواد الدهنية.........	201
ب- صناعة الجليسرين من المواد البتروكيميائية	202
– الاستخدامـــات الصناعيـــة للجليسريـــن	204
– الأسئـــــلة	205
البـــاب الحـــادي عشـــر : صناعـــــة وقــــود مشتقـــات البتـــرول..	207
– الوقــــود الغــــازي..	207
– الغـــــاز الطبيعـــــي	208
أ- طريقـــــة الضغـــــط..	209
ب- طريقـــــة التجفيـــــف..	210
ج- طريقـــــة جيربوتـــول	210
– غــــاز التصفيــــة	210

الموضـــــــــــوع	الصفحة

- الغـــاز الصناعـــي 211
- تفاعـــلات بخـــار المـــاء مع الفحـــم 211
- غـــاز الفحـــم 212
- إسالـــة الغـــاز الطبيعـــي 212
- جازوليـــن الطيـــران 218
- الاحتراق في محركات الاشتعال بالشرارة 219
- متطلبات نوعية جازولين الطائرات 227

أ- مميزات ضد القرقعة 227

ب- التطايريـــة 228

ج - الطاقة النوعية والكثافة 230

د- نقطة التجمد 230

هـ- نقطة الوميض 230

- وقـــود المحركات التوربينية 231
- الجازوليـــن 234
- متطلبات مضادات القرقعة في محرك السيارة 234

أ- النسبـــة الانضغاطيـــة 236

ب- تنظيم فترة الاشتعال 236

ج - السرعـــة 238

د- درجة الحرارة 238

- تطايريـــة الجازوليـــن 238
- وقـــود الديـــزل 241
- الوقـــود المنزلـــي 244
- الوقـــود الزيتـــي 247
- وقـــود الصواريـــخ 249

الموضـــــــــوع	الصفحة

- زيـــت الغـــاز 250
- الأسئلـــــة 252

البـــاب الثانـــي عشـــر : الطاقـــة وتفاعـــلات الصناعـــات الكيميائيـــة 253

الطاقة المستعملة في تفاعلات الصناعات الكيمائية.. 253
أ- الطاقة الحرارية المباشرة.. 253
ب- الطاقة الكهربائية 253
ج- الطاقة الميكانيكية 254
د- الطاقة الضوئية 255
هـ- الطاقة الحيوية.. 256
و- الطاقة الإشعاعية 257
- علاقة التفاعل الكيميائي بالحركية الحرارية تكنولوجياً 258
- طرق سير التفاعلات الكيميائية 260
أ- الطريقة المتقطعة (غير المتواصلة) 260
ب- الطريقة المتواصلة.. 261
- طرق مزج المواد المتفاعلة في المفاعلات 263
- سريـــان السائـــل 264
أ- السريان الانسيابي.. 265
ب- السريان الدوامي.. 265
1- قياس السريان.. 268
أ- أجهزة التخصر 268
- أنبوب فينتوري.. 268
- الصفيحـــة المثقوبـــة.. 269

الموضـــــــــــوع	الصفحة
– أنبــــوب بيتـــوت	269
– مقيـــاس روتومتـــر	270
ب-أجهـــزة السرعـــة	270
ج- أجهـــزة الإزاحـــة	272
2- المحفـــزات – العوامـــل المساعـــدة	272
– العلاقة الأولى	273
– العلاقة الثانية..................................	273
– تحضير المحفزات (العوامل المساعدة)	276
– مميزات المحفز	278
1- طرق الامتزاز	279
أ- الامتــــزاز الفيزيائـــي..................................	279
ب- الامتزاز الكيميائي	281
2- الطريقة الفيزيائية	281
– أنـــواع المحفـــزات..................................	282
1- المحفـــــزات المتجانســـة..................................	282
أ- المحفـــزات الحامضية	282
ب- أحمـــاض لويـــس..................................	282
ج- المحفزات القاعدية	283
د- المحفزات العضوية – الفلزية	283
هـ- المحفزات المعقدة الأخرى..................................	284
2- المحفزات غير المتجانسة..................................	286
أ- المحفزات ذات الصفة الحامضية	286
ب- المحفزات المؤكسدة..................................	287

الموضــــــــــوع	الصفحة
ج- المحفزات المختزلة	288
- الأسئلـــــة	291
• المصطلحات العلمية	293
• الملاحق	313
• المراجع	317
• المحتويات	319

تم بحمد الله وعونه

* * *

هذا الكتاب

وضع صورة مبسطة لبعض الصناعات الكيميائية التي تهم الفرد في المجتمع وتمس احتياجاته، وذلك من خلال اثني عشر بابًا، وهي: أهمية الصناعات الكيميائية - العمليات الفيزيائية في الصناعات الكيميائية - صناعة السكر - صناعة الألبان - الصناعات الغذائية الحديثة - صناعة الصابون - صناعة المنظفات الصناعية - صناعة الروائح العطرية - صناعة الدهون والزيوت - صناعة الأحماض الدهنية - صناعة وقود المشتقات البترولية - الطاقة والتفاعلات الصناعية الكيميائية.

حيث تمثل الصناعات الكيميائية، والتي هي جزء من الصناعات المختلفة الواسعة، قطاعًا مهمًا من قطاعات الصناعات الحديثة المتطورة، وقد بينت الإحصائيات - خاصة في النصف الثاني من القرن العشرين - أن الصناعات الكيميائية تلعب دورًا بارزًا وحيويًا في نمو الاقتصاد الوطني في كثير من البلدان الصناعية الكبيرة والنامية على السواء.

فالصناعات المختلفة تلعب - بصورة عامة - دورًا مهمًا في دعم الاقتصاد الوطني والتقدم الحضاري للدول، وقد ظهر ذلك جليًا في العصر الحديث؛ إذ يقاس تقدم الدول بمدى تطور صناعاتها المختلفة.

ومن المعروف أن الصناعات بكاملها والاقتصاد الوطني شيئان متلازمان؛ بحيث تعتبر الصناعات عاملاً مهمًا في زيادة الدخل الوطني، ويدعم الاقتصاد الوطني بدوره تطور الصناعات وتقدمها.



دار النشر للجامعات

الإدارة: ٤٢ ش رشدي (برج جوهر) - تليفاكس: ٢٣٩٢٩٨٧٨
المكتبة والتسويق: ١٤ أ ش الجمهورية - عابدين - ت: ٢٣٩١٢٤٢٠
ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨
E-mail:darannshr@yahoo.com - web: www.darannshr.com

